

**BIS(LITHIUM-DISILYLHYDRAZIDO)SILAN:
DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND
UMWANDLUNG IN SILYLIERTE
POLYSTICKSTOFFVERBINDUNGEN**

Gottfried Ziegler

1977

BIS(LITHIUM-DISILYLHYDRAZIDO)SILAN:
DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND UMWANDLUNG
IN SILYLIERTE POLYSTICKSTOFFVERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Gottfried Ziegleder
aus
Starnberg

1977

1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Wiberg

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 2. 1977



Die Kommission der Vereinten Nationen wurde am 1. April 1948
1948 als Teil der UNO gegründet. Die Kommission wurde der
Verantwortung übertragen, die Menschenrechte zu überwachen.

Am 1. April 1948 wurde die Kommission der Vereinten Nationen
gegründet.

Die Kommission wurde am 1. April 1948 als Teil der UNO
gegründet und wurde der Verantwortung übertragen, die Menschenrechte
zu überwachen.

Meinen Eltern

Mein Vater war ein Mann, der sehr stolz war auf seine Arbeit. Er
hatte eine sehr gute Ausbildung und war sehr fleißig. Er hat
seine Arbeit sehr ernst genommen und war sehr gewissenhaft.
Er hat mich sehr lieb gehabt und hat mich sehr erzogen.
Ich habe von ihm viel gelernt und ich bin ihm sehr dankbar.
Ich hoffe, dass ich ihm ein Beispiel sein kann und dass ich
auch eine gute Person werde. Ich hoffe, dass ich auch
eine gute Mutter werden kann und dass ich auch eine gute
Frau werden kann. Ich hoffe, dass ich auch eine gute
Mutter werden kann und dass ich auch eine gute Frau werden
kann.

Mein Vater war ein Mann, der sehr stolz war auf seine Arbeit. Er
hatte eine sehr gute Ausbildung und war sehr fleißig. Er hat
seine Arbeit sehr ernst genommen und war sehr gewissenhaft.
Er hat mich sehr lieb gehabt und hat mich sehr erzogen.
Ich habe von ihm viel gelernt und ich bin ihm sehr dankbar.
Ich hoffe, dass ich ihm ein Beispiel sein kann und dass ich
auch eine gute Person werde. Ich hoffe, dass ich auch
eine gute Mutter werden kann und dass ich auch eine gute
Frau werden kann. Ich hoffe, dass ich auch eine gute
Mutter werden kann und dass ich auch eine gute Frau werden
kann.

Mein Vater war ein Mann, der sehr stolz war auf seine Arbeit. Er
hatte eine sehr gute Ausbildung und war sehr fleißig. Er hat
seine Arbeit sehr ernst genommen und war sehr gewissenhaft.
Er hat mich sehr lieb gehabt und hat mich sehr erzogen.
Ich habe von ihm viel gelernt und ich bin ihm sehr dankbar.
Ich hoffe, dass ich ihm ein Beispiel sein kann und dass ich
auch eine gute Person werde. Ich hoffe, dass ich auch
eine gute Mutter werden kann und dass ich auch eine gute
Frau werden kann. Ich hoffe, dass ich auch eine gute
Mutter werden kann und dass ich auch eine gute Frau werden
kann.

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden von September 1972 bis Dezember 1976 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Nils Wiberg

durchgeführt, dem an dieser Stelle für seine Anregungen, seinen Rat und seine wohlwollende Unterstützung recht herzlich gedankt sei.

Mein Dank gilt auch allen Arbeitskreismitgliedern von einst und jetzt; ihre Kameradschaft und ihr Humor standen mir oft helfend zur Seite. Besonders herzlich bedanken darf ich mich bei meinen Labor-kollegen: Dr. Paul Wanninger, der mit glasbläserischem Geschick meine Hochvakuumapparatur angefertigt und laufend erneuert hat, und Gerhard Hübler, der für mich jederzeit bereitwillig NMR-Spektren gemessen hat. Für die zeitweise Mitarbeit an den mir gestellten Aufgaben danke ich Herrn Joseph Kessler.

Den Institutsangestellten, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, möchte ich meinen Dank aussprechen, insbesondere Fräulein Gabi Bienlein für ungezählte Messungen am NMR-Gerät, Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Durchführung von Elementaranalysen, Frau G. Hanatschek für Infrarotaufnahmen und Herrn Dr. Heinz Bachhuber sowie Frau D. Ewald für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren.

Besonderer Dank gebührt dem Freistaat Bayern für die Gewährung eines Graduierten-Stipendiums sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zeitweilige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsübersicht

	Seite
A) Einleitung und Aufgabenstellung	1
B) Theoretischer Teil	4
1. <u>Darstellung und Eigenschaften von Bis(hydrazino)silanen und einigen siliciumfunktionellen Silylhydrazinen</u>	4
1.1. <u>Darstellung</u>	4
1.1.1. Allgemeines zur Darstellung	4
1.1.2. Silylierung von Hydrazin und Tosylhydrazin mit Chlorsilanen (Verfahren A)	8
a) Silylierung von Hydrazin mit Chlorsilanen	8
b) Silylierung von Tosylhydrazin mit Chlorsilanen	10
1.1.3. Silylierung von Lithiumhydraziden mit Chlorsilanen (Verfahren B)	12
a) Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Chlorsilanen	13
b) Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid mit Chlorsilanen	14
c) Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid mit Chlorsilanen	15
1.1.4. Umsetzung von Silylhydrazinen mit Chlorsilanen (Verfahren C)	18
a) Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin mit Chlorsilanen	18
b) Umsetzung von sym-Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit Chlorsilanen	20
1.2. Physikalische Eigenschaften	21
1.3. Chemische Eigenschaften	21
1.3.1. Thermisches Verhalten	21
a) Silylgruppenwanderung	21
b) Fragmentierungen	21

II

1.3.2. Säure - Base - Reaktionen	22
a) Bifunktionelle Silylhydrazine	22
b) Silylgruppenwanderung	25
1.3.3. Redoxreaktionen	26
1.3.4. Substitutionsreaktionen	27
a) Substitution am Stickstoff	27
b) Substitution am Silicium	27
 2. <u>Darstellung und Eigenschaften von Bis(lithium - bis(trimethylsilyl)hydrazido)dimethylsilan und anderen Lithium-silylhydraziden</u>	 28
2.1. Übersicht	28
2.2. Darstellung neuer bis- sowie tris-silylierter Lithiumhydrazide	29
2.3. Physikalische Eigenschaften und Konstitution	30
2.4. Chemische Eigenschaften	33
2.4.1. Thermisches Verhalten	33
2.4.2. Säure - Base - Verhalten	34
2.4.3. Redoxverhalten	34
2.4.4. Substitutionsreaktionen	35
a) Umsetzung von silylierten Lithiumhydraziden mit Nichtmetallchloriden $R_n ECl_m$	35
b) Umsetzung von silylierten Lithiumhydraziden mit Verbindungen des Typs $X=C=Y$ ($X, Y = O, S, NR$)	40
2.5. Über einige Folgeprodukte aus den Reaktionen von Elementhalogeniden und -chalkogeniden mit silylierten Lithiumhydraziden	41
2.5.1. Übersicht	41
2.5.2. Borverbindungen	41
2.5.3. Kohlenstoffverbindungen	42
2.5.4. Silicium- und Germaniumverbindungen	46
2.5.5. Zinn(II)- und Zinn(IV)verbindungen	48
a) Zinn(II)verbindungen	48
b) Zinn(IV)verbindungen	51

III

2.5.6. Phosphorverbindungen	53
2.5.7. Schwefelverbindungen	55
2.5.8. Stickstoffverbindungen	56
3. <u>Darstellung und Eigenschaften neuer Silylderivate des Diazens, Tetrazens und Pentazens sowie der Hyposalpetrigen Säure</u>	58
3.1. Silylierte Diazene	59
3.1.1. Übersicht	59
3.1.2. Darstellung einiger neuer Bis(silyl)diazene	60
a) Zur Darstellung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	60
b) Zur Darstellung von $(\text{Me}_2\text{SiN}=\text{N})_2$	60
c) Zur Darstellung von $\text{MeOMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{OMe}$	61
d) Zur Darstellung von $\text{XMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{X}$	61
3.1.3. Physikalische Eigenschaften	62
3.1.4. Chemische Eigenschaften	63
a) Allgemeines zur Reaktivität	63
b) Thermolyse von Bis(silyl)diiminen	63
3.2. Silylierte Tetrazene	65
3.3. Silylierte Tetrazene, Pentazene und Hexazene	65
3.3.1. Allgemeines	65
3.3.2. Darstellung	66
3.3.3. Physikalische Eigenschaften	67
3.3.4. Chemische Eigenschaften	68
a) Thermolyse	68
b) Hydrolyse	71
3.4. Bis(trimethylsilyl)hyponitrit	73
3.4.1. Darstellung	73
3.4.2. Eigenschaften	73

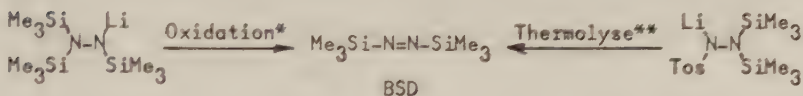
4.	Zusammenfassung der Ergebnisse	75
	a) Silylierte Hydrazide	75
	b) "Anorganische Heterocyclen"	75
	c) Silylierte Polystickstoffwasserstoffe	76
C)	Experimenteller Teil	79
1.	Analysen-, Meß- und Arbeitsmethoden	79
2.	Ausgangsverbindungen	80
3.	Beschreibung der Versuche:	81
<u>Nummer, Titel der Versuche</u>		
1 - 4	Umsetzung von Hydrazin mit Chlorsilanen	81
5 - 7	Umsetzung von Tosylhydrazin mit Chlorsilanen	82
	8 Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-tosylhydrazin mit Dimethyldichlorsilan und Triäthylamin	83
	9 Umsetzung von $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{Tos})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ mit TosNHNH_2	84
10 - 20	Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Chlorsilanen, -germanen und -stannanen	85
21 - 22	Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid mit Me_2SiCl_2 bzw. $(\text{MeO})_3\text{SiCl}$	88
	23 Thermolyse von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{SiMe}_2$	90
	24 Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2/0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ Bis(lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazido)dimethylsilan	91
	25 Methanolyse von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2/0,5 \text{ Et}_2\text{O}$	92
	26 Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid mit Dimethyldichlorsilan	92
	27 Umsetzung von Lithiummethyl mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNH-SiMe}_2-(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{Cl}$	95
	28 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2(\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMeCl})$ mit LiMe	95
29 - 31	Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin mit Chlorsilanen	96
	32 Reingewinnung von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Cl}_3\text{Si})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$	96
	33 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{Si}(\text{OMe})_3$ mit $(\text{MeO})_3\text{SiCl}$	97
	34 Umsetzung von sym-Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit Me_2SiCl_2	97
	35 Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$	98

36 - 40	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ mit Basen	99
41	Umlagerung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2\text{-(Me}_3\text{Si)NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ in $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{N-SiMe}_2\text{-(Me}_3\text{Si)NN}(\text{SiMe}_3)_2$	101
42	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ mit Hydrazin	103
43	Darstellung von $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$	103
44	Darstellung von $\text{Tos}(\text{Li})\text{NN}(\text{SiMe}_2\text{OMe})_2$	104
45	Darstellung von $(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{LiSiMe}_2)_2$	104
46	Darstellung von $(\text{TosNN}(\text{Li})\text{SiMe}_2)_2$	104
47 - 50	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ mit Jod, Jodchlorid, $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ und O_2 sowie t. Butyl-dichloramin	105
51 - 63	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ mit Elementchloriden R_nECl_2 bzw. $\text{ClR}_n\text{EER}_n\text{Cl}$	106
64	Darstellung von 1,5,5-Tris(trimethylsilyl)-1,4-dimethylsilyleno-pentazen	109
65	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ mit Me_2SiCl_2 in Ether	109
66 - 67	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ mit CO_2 bzw. CS_2 und Trimethylchlorsilan	110
68 - 69	Thermische Umlagerung der Fünfringverbindung $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)_2\text{C}(\text{Ph})\text{OSiMe}_3$ in die Sechsringverbg.	112
70	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNNSiMe}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit MeMgI	113
71	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)_2\text{PPh}$ mit Schwefel	113
72	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)_2\text{Sn}$ mit FeCl_3	114
73 - 77	Thermolyse von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$	114
78	Umsetzung von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ mit $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$	116
79	Umsetzung von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{Sn}$ mit SnCl_2	117
80	Umsetzung von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{Sn}$ mit Hexachlortäthan	117
81 - 82	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ mit PhSO_2N_3	117
83	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiN}_2(\text{Li})\text{SiMe}_2)_2$ mit Phenylsulfonylazid	118
84	Umsetzung von $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ mit Phenylsulfonylazid	120
85 - 86	Thermolyse von $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_2\text{NN}(\text{Li})\text{Tos}$ und $(\text{Tos}(\text{Li})\text{N}_2\text{SiMe}_2)_2$	120
87	Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dimethylsilyleno-tetrazen	121
88 - 89	Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dimethylsilyleno-tetrazen	121
90 - 91	Thermolyse von 1,5,5-Tris(trimethylsilyl)-1,4-dimethylsilyleno-pentazen	122

92 - 94	Hydrolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dimethylsilyleno-tetrazen	124
95	Hydrolyse von 1,5,5-Tris(trimethylsilyl)-1,4-dimethylsilyleno-pentazen	126
96	Darstellung von Bis(trimethylsilyl)hyponitrit	126
97	Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)hyponitrit	127
98	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ mit Bis(trimethylsilyl)hyponitrit	128
D)	Anhang	129
I.	<u>Massenspektren einiger vorstehend beschriebener Verbindungen</u>	129
1.	Massenspektren der dargestellten Ringverbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{SiMe}_3)_2\text{ER}_n$	129
2.	Massenspektren der dargestellten silylierten Polystickstoffwasserstoffe mit mehr als zweigliedriger Stickstoffkette	135
2.1.	Massenspektren der Verbindungen $\underline{69}$ und $\underline{70}$	135
2.1.1.	Verbindung $\underline{69}$ (cyclisches Silyltetrazen)	136
2.1.2.	Verbindung $\underline{70}$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2\text{-N=N=N}$	138
2.2.	Massenspektren der Verbindungen $\underline{60}$ und $\underline{71}$	138
2.2.1.	Verbindung $\underline{60}$ (cyclisches Silylpentazen)	139
2.2.2.	Verbindung $\underline{71}$ (Thermolyseprodukt von $\underline{60}$)	142
II.	<u>IR-Spektren einiger vorstehend beschriebener Verbindungen</u>	144
1.	IR-Spektren einiger vollständig silylierter Hydrazine	144
2.	IR-Spektren silylierter Tetrazene und Pentazene	145
3.	IR-Spektren von Estern der Hyposalpetrigen Säure	145
E)	Literaturverzeichnis	146

A) Einleitung und Aufgabenstellung

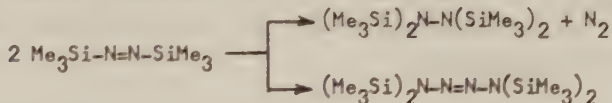
Vor einigen Jahren konnte mit Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD) erstmals ein vollständig mit Silylgruppen substituiertes Diimin auf folgenden Wegen synthetisiert werden (Tos = $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-}$)^{1;2}:



*Oxidation: + TosN_3 ; - TosN(Li)SiMe_3 ; - N_2 ($-78^\circ/\text{Et}_2\text{O}$)

**Thermolyse: $110^\circ/\text{HV}$; - TosLi

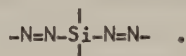
Das gewonnene blaue "Azosilan" BSD unterscheidet sich in seinen Eigenschaften drastisch von den gruppenhomologen gelben Azoalkanen. So Zersetzt sich beispielsweise das oxidationsempfindliche, thermolabile BSD nach höherer Reaktionsordnung bevorzugt unter Verbindungsdisproportionierung sowie -dimerisierung gemäß



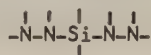
zu Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin und Stickstoff sowie zu trans-Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen²⁾, während die luft- und wasserbeständigen Azoalkane bekanntlich in einer Reaktion 1. Ordnung u.a. nach $\text{R-N=N-R} \rightarrow \text{R}_2 + \text{N}_2$ in Kohlenwasserstoffe und Stickstoff zerfallen³⁾.

Eine Erweiterung und Vertiefung des Verständnisses von Struktur und Reaktivität der Azosilane erhofften wir uns vom Studium weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse. Darüberhinaus sollte es möglich sein, z. B. über Thermolysereaktionen silylierter Diimine - ähnlich wie bei BSD - neuartige Silylstickstoffverbindungen zu gewinnen.

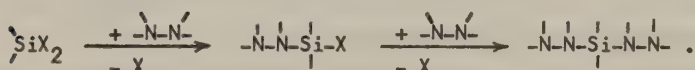
Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob sich die oben wiedergegebenen Darstellungswege von BSD auch zur Synthese anderer silylierter Diimine nutzen lassen. Insbesondere wurde an Bis(diimino)silane gedacht, also Verbindungen mit dem charakteristischen Atomgerüst



Da hierfür geeignete Ausgangsverbindungen, nämlich Bis(hydrazino)silane

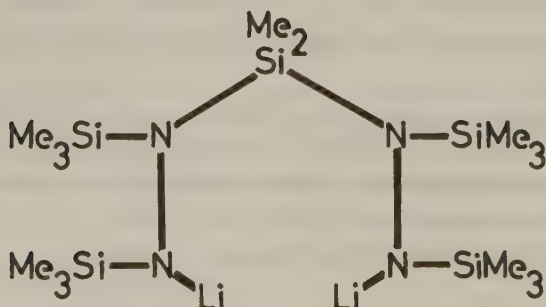


noch weitgehend unbekannt waren, erschien es vorteilhaft, Darstellungsmethoden und Eigenschaften dieser Verbindungsklasse eingehender zu studieren. Die Darstellung von Bis(hydrazino)silanen erfolgt zweckmäßig über siliciumfunktionelle Mono(hydrazino)silane, z.B. gemäß



Folglich wurden auch Verbindungen des Typs $\begin{array}{c} | \quad | \\ -N-N-Si-X \\ | \end{array}$ ($X = \text{z.B. Cl; MeO}$) dargestellt, charakterisiert und in die Untersuchungen miteinbezogen (siehe Kapitel 1). Die gewonnenen neuen Silylhydrazine sollten letztlich in die Lithiumsalze umgewandelt werden, die für die weiteren Umsetzungen benötigt wurden (Kapitel 2).

Unter den erstmals dargestellten silylierten Lithiumhydraziden erwies sich insbesondere das Bis(lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazido)-dimethylsilan



als chemisch außerordentlich wertvolle Verbindung, die nicht nur in ein silyliertes Diimin, sondern zudem auch in neue anorganische Ring-systeme und silylierte Polystickstoffwasserstoffe umgewandelt werden konnte.

Der Hauptteil der nachfolgenden Arbeit befaßt sich daher mit diesem Hydrazid, der Darstellung und den Eigenschaften dieses Hydrazids (Kapitel 2) sowie seiner Umwandlung in neuartige silylierte Polystickstoffwasserstoffe (Kapitel 3).

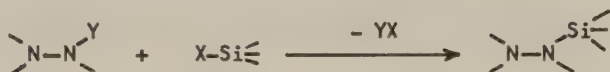
B) Theoretischer Teil

1. Darstellung und Eigenschaften von Bis(hydrazino)silanen und einigen siliciumfunktionellen Silylhydrazinen

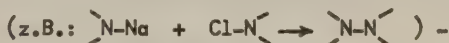
1.1. Darstellung von Bis(hydrazino)silanen und einigen siliciumfunktionellen Silylhydrazinen

1.1.1. Allgemeines zur Darstellung

Silylhydrazine lassen sich vorteilhaft durch Silylierung von Hydrazin bzw. Hydrazinderivaten gewinnen:



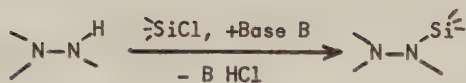
Andere Darstellungsverfahren haben - wie z.B. die Thermolyse von Azosilanen (siehe Einleitung) - nur untergeordnete Bedeutung oder sind - wie die Stickstoff-Wurtz-Synthese



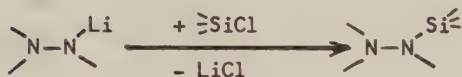
bisher im Falle von Silylhydrazinen nicht verifizierbar⁴⁾.

Als Silylierungsmittel für obige Reaktion können Siliciumverbindungen $\equiv\text{Si-X}$ mit elektronegativen Rest X, also z.B. Halogensilane, Aminosilane usw., verwendet werden. Im vorliegenden Fall wurden ausschließlich Halogensilane eingesetzt.

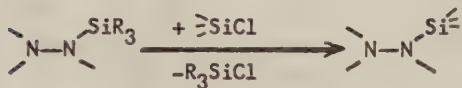
Als Hydrazinkomponenten $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} - \text{N} - \text{Y} \\ \diagdown \end{array}$ eignen sich Verbindungen mit elektropositivem Rest Y. Dabei ist Y vorteilhaft gleich Wasserstoff (Verfahren A), Lithium (Verfahren B) oder eine Silylgruppe (Verfahren C). Alle drei Methoden wurden in der vorliegenden Arbeit zur Darstellung von Bis(hydrazino)silanen und siliciumfunktionellen Silylhydrazinen getestet:



Verfahren A
Silylierung von
Hydrazinen



Verfahren B
Silylierung von
Hydraziden



Verfahren C
Umsilylierung von
Silylhydrazinen

In der folgenden Tabelle 1 sind im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierte Bis(hydrazino)silane und siliciumfunktionelle Silylhydrazine mit systematischer Numerierung aufgeführt; die Tabelle unterrichtet ferner über Darstellungsmethoden, die Nummern der Versuche und die Kapitel des theoretischen Teils, in denen Einzelheiten zur Darstellung wiedergegeben sind.

Tab.1: Einige neue Silylhydrazine

Verb.Nr. Hydrazin

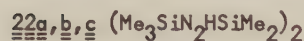
Darstellg.verf. Kapitel Versuch

Mono(hydrazino)silane				
<u>1a</u> , <u>b</u>	$(\text{MeO}_2\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$	A	1.1.2a	1
<u>2a</u> , <u>b</u>	$((\text{MeO})_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$	A	1.1.2a	3
<u>3</u>	$(\text{MeO}_2\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	A	1.1.2a	2
<u>4</u>	$((\text{MeO})_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	A	1.1.2a	4
		C	1.1.4a	33
<u>5</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$	C	1.1.4a	29
<u>6a</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiCl}_3$	C	1.1.4a	31
<u>6b</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Cl}_3\text{Si})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$	C	1.1.4a	31
<u>7</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{Si}(\text{OMe})_3$	C	1.1.4a	30
<u>8</u>	$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NNHSi}(\text{OMe})_3$	C	1.1.4a	33
<u>9a</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Bu}$	<u>5</u> +LiBu	1.3.2a	37
<u>9b</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$	<u>5</u> +Li ^t Bu	1.3.2a	38
<u>10</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$	B	1.1.3a	10
<u>11</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$	B	1.1.3a	11
<u>12</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiCl}_2\text{H}$	B	1.1.3a	12
<u>13</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiCl}_3$	B	1.1.3a	13
<u>14</u>	$(\text{MeO}_2\text{Si})_4\text{N}_2$	<u>34</u> +TosN ₃	3.1.4	84
Bis(hydrazino)silane (acyclisch)				
<u>15a</u> , <u>b</u> , <u>c</u>	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{SiMe}_2$	B	1.1.3b	21
<u>15c</u>	$(\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{NNSiMe}_3)_2\text{SiMe}_2$	<u>35</u> +MeOH	1.1.3b	25
<u>16a</u> , <u>b</u> , <u>c</u>	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$	B	1.1.3b	22
<u>17</u>	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNH})_2\text{SiCl}_2$	C	1.1.4a	31
		Therm. <u>6a</u>	1.1.4a	32
<u>18</u>	$\begin{array}{c} \text{ClMe}_2\text{Si} \quad \text{SiMe}_2 \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \quad \text{H SiMe}_3 \end{array}$	B(aus <u>35</u>)	2.5.4	65
		B(Li ₂ BSH*)	1.1.3c	26
<u>19</u>	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_2 \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H SiMe}_3 \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	<u>5</u> +LiBSA*	1.3.2a	40
<u>20</u>	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_2 \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \quad \text{H} \end{array}$	<u>39</u> +MeOH	1.3.2b	41
<u>21</u>	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2)_2\text{N}_2\text{H}_2$	A(<u>5</u> +N ₂ H ₄)	1.1.2a	42

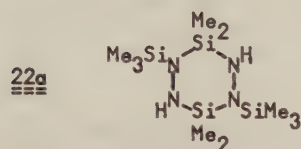
Fortsetzung von Tabelle 1: neue Silylhydrazine

Verb.Nr. Hydrazin Darstellg.verfahren Kapitel Versuche

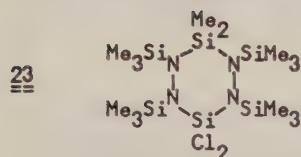
Bis(hydrazino)silane (cyclisch)



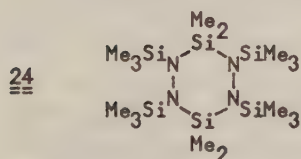
C 1.1.4b 34
Therm. 5 1.3.1b 35
Therm. 15abc 1.3.1b 23



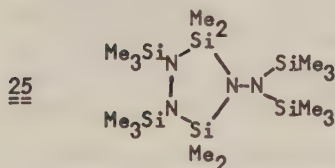
aus 22a, b, c 1.3.1b 23



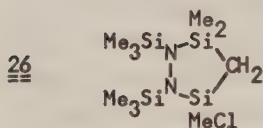
B 2.5.4. 54



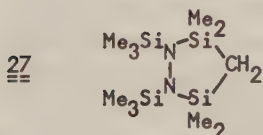
B 2.5.4. 53
5 + LiTrSH*, LiBu, Li^tBu 1.3.2a 37, 38, 39
23 + MeMgJ 2.5.4. 70



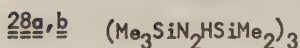
B 2.5.4. 53
5 + LiTrSH*, LiBu, Li^tBu 1.3.2a 37, 38, 39
18 + LiMe 1.1.3c 27



B 1.1.3c 26



26 + LiMe 1.1.3c 28



Therm. 5 1.3.1b 35

*Li₂BSH = $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ *LiTrSH = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ *LiBSA = $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$

Fortsetzung von Tabelle 1: neue Silylhydrazine

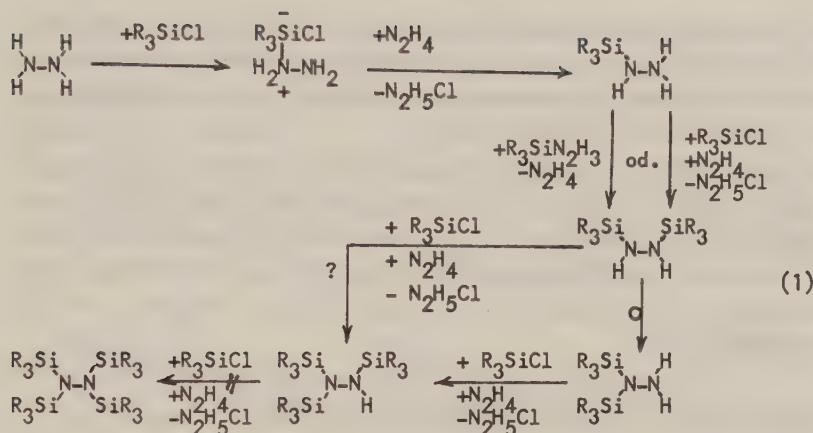
Verb.Nr	Hydrazin	Darstellg.verfahr.	Kapitel	Versuch
siliciumfunktionelle Tosylhydrazine				
<u>29</u>	Tos(MeOMe ₂ Si)NNHSiMe ₂ OMe	A	1.1.2b	5
<u>30</u>	Tos(ClMe ₂ Si)NN(H)SiMe ₂ Cl	A	1.1.2b	6
<u>31</u>	Tos(ClMe ₂ Si)NN(H)SiMe ₃	A	1.1.2b	9
<u>32</u>	Tos((MeO) ₃ Si)NNHSi(OMe) ₃	A	1.1.2b	7
<u>33</u>	$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Tos}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{Tos} \\ \\ \text{Me}_2 \end{array}$	A	1.1.2b	8

1.1.2. Silylierung von Hydrazin und Tosylhydrazin mit Chlorsilanen
(Verfahren A)

Verfahren A ist das wohl gängigste Verfahren zur Darstellung von Silylhydrazinen. Absolutes Hydrazin setzt sich mit Chlorsilanen rasch um ("Hydrazinolyse"), während zur Reaktion von Tosylhydrazin mit Chlorsilanen der Zusatz einer Base als HCl-Fänger nötig ist.

a) Silylierung von Hydrazin mit Chlorsilanen

Die Reaktion von Trimethylchlorsilan mit Hydrazin führt - offenbar über die Zwischenstufe bzw. Übergangsstufe $(\text{R}_3\text{SiCl} \cdot \text{N}_2\text{H}_4)^{5;6}$ - in Gegenwart eines weiteren Hydrazinmoleküls (oder einer anderen Base) als HCl-Fänger zu mono(trimethylsilyl)substituiertem Hydrazin. Dieses läßt sich nicht fassen; es reagiert mit sich selbst oder weiterem Me_3SiCl zu symmetrischem Bis(trimethylsilyl)hydrazin. Der Silylierung zu Tris(trimethylsilyl)hydrazin ist wahrscheinlich die langsame, durch $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ katalysierte Umlagerung in asymmetrisches Bis(trimethylsilyl)-hydrazin vorgelagert. Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin läßt sich nicht mehr durch Umsatz von Tris(trimethylsilyl)hydrazin mit Trimethylchlorsilan darstellen ($\text{R} = \text{Me}$):



Entsprechendes gilt allgemein bei Silylierung von Hydrazin: Nur in Ausnahmefällen lassen sich Mono(silyl)hydrazine (z.B. $\text{Ph}_3\text{SiCl} + \text{N}_2\text{H}_4$ ⁵⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl} + \text{N}_2\text{H}_4$ ⁴⁾) bzw. Tetrakis(silyl)hydrazine (z.B. $\text{H}_3\text{SiI} + \text{N}_2\text{H}_4$ ⁷⁾; $\text{ClMe}_2\text{Si-NR-SiMe}_2\text{Cl} + \text{N}_2\text{H}_4$ ⁸⁾) gewinnen. Man erhält meist Gemische aus sym.- und asym.-Bis(silyl)hydrazinen sowie Tris(silyl)hydrazinen, wobei die beiden Bis(silyl)-Isomeren nur mühsam getrennt werden können. Die Umsetzung von Me_3SiCl mit N_2H_4 führt nur zu $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$, wenn man die Reaktionspartner unter 20° vereint^{9;10)} ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNH}_2$ dagegen läßt sich rein isolieren, wenn man das Gemisch der beiden Bis(trimethylsilyl)hydrazine hydrolysiert¹¹⁾). Tabelle 2 gibt die Produkte aus Umsetzungen einiger Chlorsilane mit Hydrazin wieder:

Tab.2: Produkte der Umsetzung von R_3SiCl mit N_2H_4 (Siedepunkte)

R_3SiCl	$\text{R}_3\text{SiNHNHSiR}_3$	$(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NNH}_2$	$(\text{R}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	Versuch bzw. Lit
Me_3SiCl	71-72°/40torr *	88°/12torr		12;13)
$\text{MeOMe}_2\text{SiCl}$	26-27°/HV (<u>1a</u> , <u>b</u>)*	46-50°/HV (<u>3</u>)		1;2
$(\text{MeO})_3\text{SiCl}$	56-60°/HV (<u>2a</u> , <u>b</u>)*	80-85°/HV (<u>4</u>)		3;4
PhMe_2SiCl	90-95°/HV *	-----		14)
Ph_2MeSiCl	55-57°**	-----		14)
Ph_3SiCl	140° **	-----		5)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNHSiMe}_2\text{Cl}^{***}$	115°/HV	-----		42

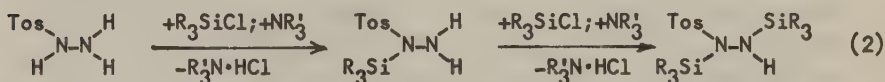
*Gemische; **Schmelzpunkte; ***5, Darstellung in Versuch 29

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, führt die Umsetzung von Hydrazin mit sperrigen Chlorsilanen nicht zu dreifach substituiertem Hydrazin, sondern sie bleibt bei zweifach substituiertem und hier häufig beim sym. substituierten Hydrazin stehen.

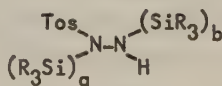
Die Darstellung auch anderer Silylhydrazine wie $(Cl_3Si)_n N_2 H_{4-n}$ oder $(ClMe_2Si)_n N_2 H_{4-n}$ ($n = 2;3$) nach Verfahren A wäre wünschenswert; Reaktionen mehrfunktioneller Chlorsilane wie $SiCl_4$ oder Me_2SiCl_2 mit N_2H_4 verlaufen jedoch unkontrolliert. Lediglich die vorsichtige Hydrazinolyse von Ph_2SiCl_2 führt zu dem definierten Produkt $(Ph_2SiNHNH)_2$ ¹⁵).

b) Silylierung von Tosylhydrazin mit Chlorsilanen

Das Verfahren A läßt sich auch auf Tosylhydrazine anwenden (Tosyl = $CH_3-C_6H_4-SO_2-$). Bei der Umsetzung von $TosN_2H_3$ mit R_3SiCl in Gegenwart von Basen (z.B. Triorganylaminen) beobachtet man zunächst eine Substitution in 1-Stellung zum Tosylrest, während als Endprodukte stets 1,2-Bis(silyl)tosylhydrazine erhalten werden:



Tab.3: Einige Bis(silyl)tosylhydrazine aus der Umsetzung von R_3SiCl mit N_2H_4 ($R_3Si = XMe_2Si$ u. X_3Si)



Verb. Nr.	SiR_3	Fp °C	¹ H-NMR-Daten(Hz; iTMS; in CH_2Cl_2)					Versuche bzw. Lit
	1. Typ $SiMe_2X$		$(SiMe_2)_a^{**}$	$(SiMe_2)_b^{**}(X)_a^{**}$	$(X)_b^{**}$	C_6H_4-Me		
--	$SiMe_3$	102	18,5	7,0	18,5	7,0	141	16)
29	$SiMe_2OMe$	56	21,0	6,6	210	202	142	5
30	$SiMe_2Cl$	77	45,8	34,4	---	---	144	6
--	$SiMe_2Ph$	72	35,0	23,1	Multipl.	Multipl.	142	14)
--	$SiMe_2H$		24,7 (Dublett)	5,2 (Dublett)	284 (Sept.)	267 (Septett)*	145	16)
	2. Typ SiX_3							
32	$Si(OMe)_3$	61	----	----	220	210	142	7

* $J_{HSiCH} = 3,3$ Hz

**Flächenverhältnisse: $(SiMe_2)_a:(SiMe_2)_b = 1:1$ und $(X)_a:(X)_b = 1:1$

In den meisten Fällen wurden die 1-Mono(silyl)tosylhydrazine im $^1\text{H-NMR}$ als Reaktionszwischenprodukte beobachtet. Sie sind im Gegensatz zu den Mono(silyl)hydrazinen gegen Umwandlung in Bis(silyl)-tosylhydrazine stabil.

Wie die Darstellung von $\text{Tos}(\text{ClMe}_2\text{Si})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (30) beweist, ist bei Tosylhydrazin anders als bei Hydrazin ein einheitlicher Umsatz mit Me_2SiCl_2 möglich. Allerdings zeigt sich das zunächst entstehende Produkt in Gegenwart von Basen besonders reaktiv gegen weiteres Tosylhydrazin:

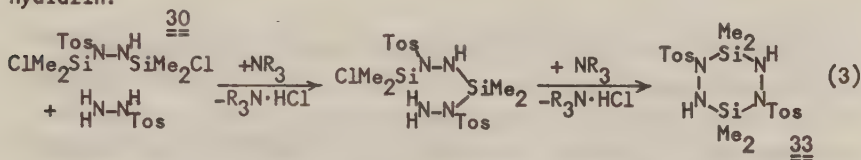
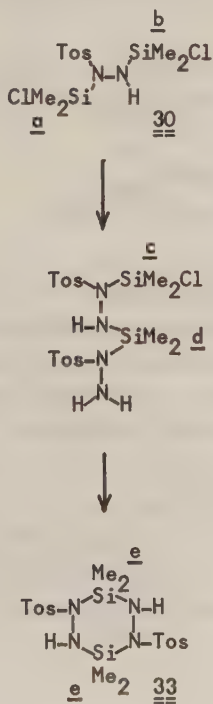
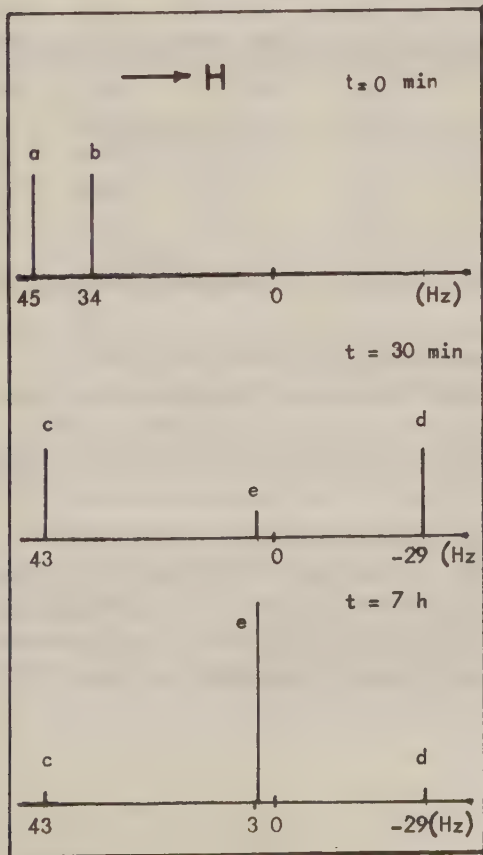
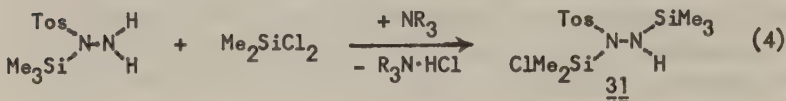


Abb.1: $^1\text{H-NMR}$ -Verlauf der Reaktion von $\text{Tos}(\text{ClMe}_2\text{Si})\text{NNHSiMe}_2\text{Cl}$ (30) mit TosN_2H_3 in Gegenwart von NR_3 (Triäthylamin) bei 20° (Vers.9)



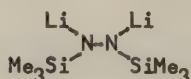
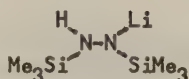
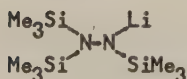
Es ist auch möglich, nach Verfahren A Bis(silyl)tosylhydrazine mit verschiedenen Silylsubstituenten darzustellen. Bei der Umsetzung von $\text{Tos}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NNH}_2$ ¹⁶⁾ mit Me_2SiCl_2 (Versuch 8) entsteht allerdings nicht $\text{Tos}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$, sondern gemäß (4) $\text{Tos}(\text{ClMe}_2\text{Si})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ (31):



Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen bei der Darstellung silyl-, germyl- und stannylsubstituierter Tosylhydrazine¹⁶⁾, wonach ungeachtet der Ausgangsverbindung in noch ungeklärter Weise stets jenes Endprodukt entsteht, bei dem das elektropositivere Metallatom dem Tosylrest benachbart steht.

1.1.3. Silylierung von Lithiumhydraziden mit Chlorsilanen (Verfahren B)

Zu Beginn dieser Arbeit waren folgende drei trimethylsilylierte Lithiumhydrazide bekannt¹⁷⁾:



Diese wurden nun als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Bis(hydrazino)silanen und siliciumfunktionellen Silylhydrazinen nach Verfahren B eingesetzt; folglich gliedert sich das Kapitel in drei Teile: Umsetzung von Chlorsilanen mit a) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$; b) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{HLi}$ und c) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$.

Im Rahmen unserer Untersuchungen konnten zusätzlich neue silylierte Lithiumhydrazide gewonnen werden (s. Kapitel 2), von denen sich besonders $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{Li})\text{SiMe}_3$ ₂ (35) zur Darstellung weiterer Bis(hydrazino)silane eignet. Über die Umsetzungen von 35 mit Chlorsilanen wird aber erst in Kapitel 2 in einem größeren Zusammenhang berichtet.

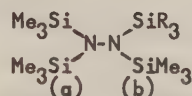
a) Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Chlorsilanen

Die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ mit Chlorsilanen R_3SiCl führt i.a. schon bei Raumtemperatur glatt zu tetra(silyl)substituierten Hydrazinen:



Tabelle 4 gibt einige auf diese Weise dargestellte Tetrakis(silyl)-hydrazine wieder.

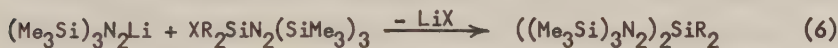
Tab.4: Einige Tetrakis(silyl)hydrazine
aus der Umsetzung von R_3SiCl
mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$



Verb. Nr.	SiR_3	Sp °/HV	Fp °C	$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; in CH_2Cl_2 $\text{Me}_3\text{Si(a)}^* \quad \text{Me}_3\text{Si(b)}^* \quad \text{SiR}_3$	Versuch bzw Nr.	Lit
--	SiMe_3	47	286	12,0 12,0 12,0		18)
<u>10</u>	SiMe_2Cl	48	254	14,6 16,9 33,4	10	
<u>11</u>	Si(OMe)_3	50	223	11,1 10,4 214	11	
<u>12</u>	SiHCl_2	50	190	14,7 18,6 334	12	
<u>13</u>	SiCl_3	53	241	17,0 22,5 ---	13	

*Flächenverhältnis $\text{Me}_3\text{Si(a)} : \text{Me}_3\text{Si(b)} = 2:1$

Auch unter drastischen Bedingungen konnte jedoch keine Reaktion gemäß

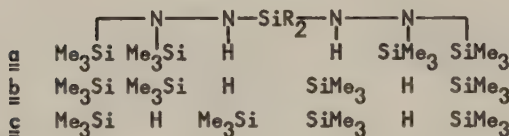
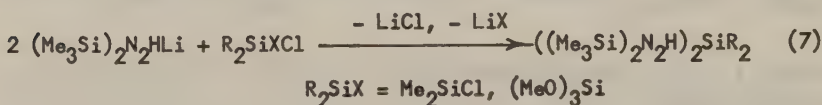


($\text{SiR}_2\text{X} = \text{SiMe}_2\text{Cl}$ (10), Si(OMe)_3 (11), SiHCl_2 (12), SiCl_3 (13))

unter Bildung persilylierter Bis(hydrazino)silane $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SiR}_2$ beobachtet werden (Versuche 10a bis 13a). Auch ein anderer Versuch, eine ähnliche Verbindung aufzubauen, schlug fehl (Reaktion (37), Vers. 65). Offenbar verhindert die sterische Abschirmung das Verknüpfen zweier Tris(silyl)hydrazinreste über eine Siliciumbrücke. Ersetzt man dagegen Si als Brückenatom gegen größere Atome der IV. Hauptgruppe (Ge, Sn), so findet eine entsprechende Reaktion statt (s. Kapitel 2).

b) Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid mit Chlorsilanen

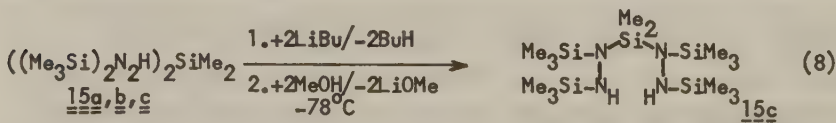
Die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{HLi}$ mit Me_3SiCl führt glatt zu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}^{19)}$. Da $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{HLi}$ sterisch weniger anspruchsvoll ist als $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$, liefert die Reaktion mit mehrfunktionellen Chlorsilanen R_2SiX_2 zum Unterschied zu oben (Kap. a)) Verbindungen des Typs $\text{--N--N--Si--N--N--}$, von denen jeweils die drei möglichen Isomeren a, b, c gefunden werden:



Tab.5: Silylhydrazine des Typs $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{SiR}_2$ (Isomerengemische a, b, c) aus der Umsetzung von R_2SiXCl mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{HLi}$

Verb.Nr.	Hydrazin	Sp °/HV	Ausbeute	Versuchs-Nr.
<u>15a</u> , <u>b</u> , <u>c</u>	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{SiMe}_2$	74-98	76 %	21
<u>16a</u> , <u>b</u> , <u>c</u>	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{Si(OMe)}_2$	73-75	90 %	22

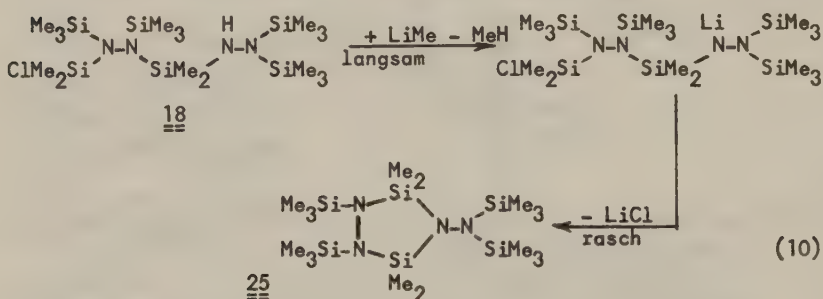
Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die einzelnen Isomeren a, b, c in den Gemischen jeweils zu etwa gleichen Teilen vertreten. Die (sorgfältige) destillative Trennung der drei isomeren Hydrazine 15a, b, c ist wegen ihrer thermischen Labilität nicht möglich (s. Reaktion (16); Vers. 23). 15c ließ sich jedoch nach einem modifizierten Verfahren darstellen (Vers. 24,25):



Die erste dieser beiden Reaktionen ist identisch mit der Darstellung des Dilithiumhydrazids $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) (s. Reaktion (24), Tab.8), dessen Eigenschaften in den Kapiteln 2 und 3 ausführlich beschrieben werden. Dieses neue Hydrazid eignet sich u.a. zur Darstellung weiterer Bis(hydrazino)silane gemäß Verfahren B (Versuche 53, 54, 65; Kapitel 2.5.4).

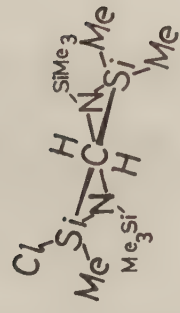
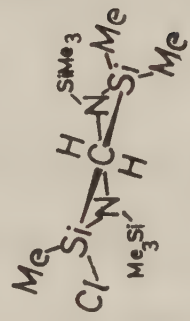
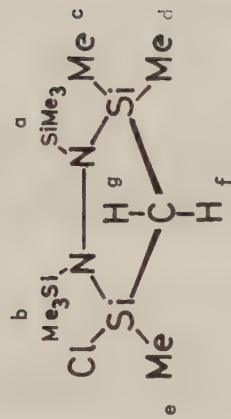
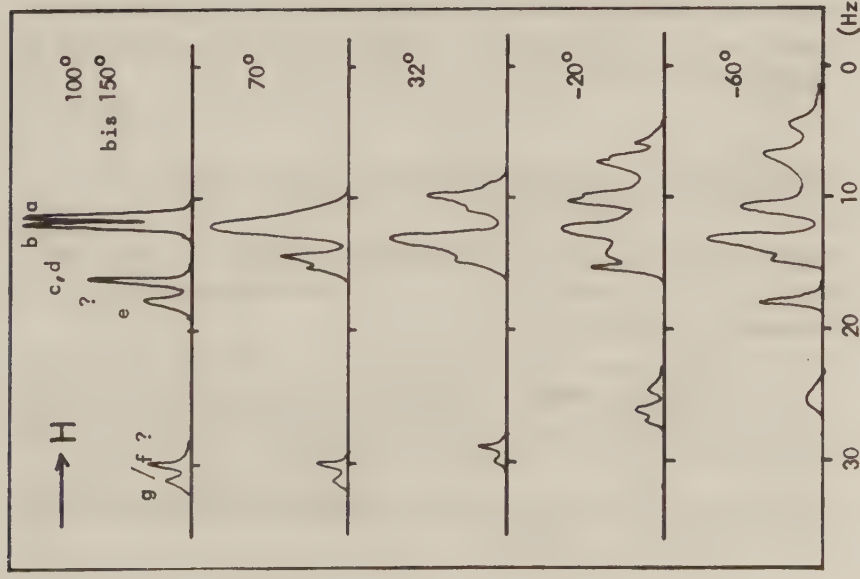
Dabei erhält man die Verbindungen 18, 25 und 26 in den in Schema (9) angegebenen Ausbeuten, während sich Überraschenderweise $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ nicht isolieren läßt. Möglicherweise reagiert dieses Zwischenprodukt mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ gemäß (9g) oder (9h) ab. Wie gezeigt werden konnte, ist die in ihrem Mechanismus noch ungeklärte Umlagerung unter Protonolyse (9d,e) mit der Reaktion (37) identisch (Kap. 2.5.4; Vers. 65).

Auch die Ringschlußreaktion (9f) konnte - mit Lithiummethyl als Base - verifiziert werden (Versuch 27):



Die Umsetzung läuft insgesamt langsam unter stetiger Methanentwicklung ab; dabei entsteht ausschließlich die Fünfringverbindung 25, nicht der isomere Sechsring 24.

Die Asymmetrie der Fünfringverbindung 26 spiegelt sich in komplizierten ^1H -NMR-Spektren wider: Erst bei Temperaturen über 100° zeigen sich einfach zuzuordnende Signale, bei Raumtemperatur dagegen erkennt man eine Vielzahl breiter Signale, die nicht zugeordnet werden können (Abb. 2). Wie die folgende Abbildung 2 zeigt, existieren bei genügend tiefen Temperaturen z.B. im Falle einer Halbsesselform zwei isomere Molekülstrukturen, in denen das Chloratom relativ zur NNC-Ebene axial (a) oder äquatorial (e) steht. Erhöhen der Temperatur bewirkt offenbar das Durchschwingen der Siliciumatome durch die NNC-Ebene, so daß dem Molekül 26 im Mittel eine planare Struktur zukommt; dadurch werden die beiden Isomeren identisch und zeigen gemeinsame ^1H -NMR-Signale. Die Zuordnung dieser Signale sei gemäß Abb. 2 versucht:

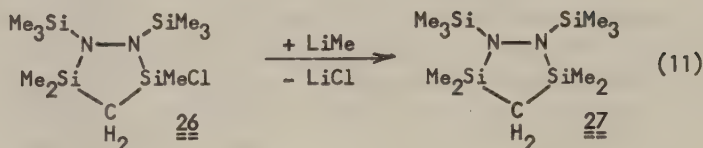


(a)

(e)

Abb.2: Hoch- und Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren von 26 in Toluol

26 reagiert mit Lithiummethyl zu 27 ab (Versuch 28):



Das ^1H -NMR-Spektrum von 27 zeigt keine entscheidende Temperaturabhängigkeit. Hier ist die Asymmetrie aufgehoben, und die beiden denkbaren Stereoisomeren (z.B. bei Halbsesselform) sind auch bei tiefen Temperaturen identisch.

1.1.4. Umsetzung von Silylhydrazinen mit Chlorsilanen (Verfahren C)

Die Umsilylierung von Silylhydrazinen - bei Silylaminen bereits bekannt ^{21;22} - ist wohl das eleganteste Verfahren zur Darstellung spezifischer, siliciumfunktioneller Silylhydrazine. Ganz allgemein lassen sich Me_3Si -Gruppen durch R_3Si -Reste verdrängen, die stärker elektronegative Substituenten R tragen, wobei die Me_3Si -Substitution - wohl aus sterischen Gründen - an $\text{Me}_3\text{Si-N(H)}$ -Gruppen rascher als an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppen erfolgt.

a) Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin mit Chlorsilanen

Die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ mit Chlorsilanen R_3SiCl in Ether verläuft - mit einer Ausnahme (s.u.) - unter Substitution der einzeln stehenden Me_3Si -Gruppe:

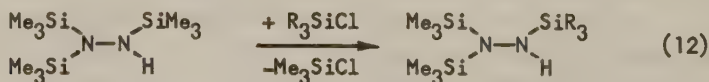
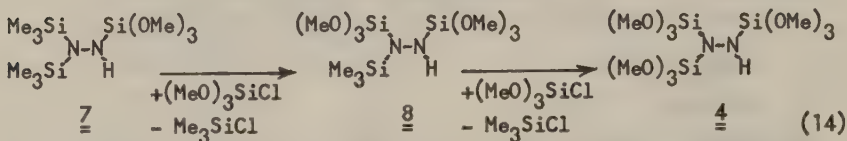


Tabelle 6 gibt einige auf diese Weise erhaltene siliciumfunktionelle Tris(silyl)hydrazine wieder:

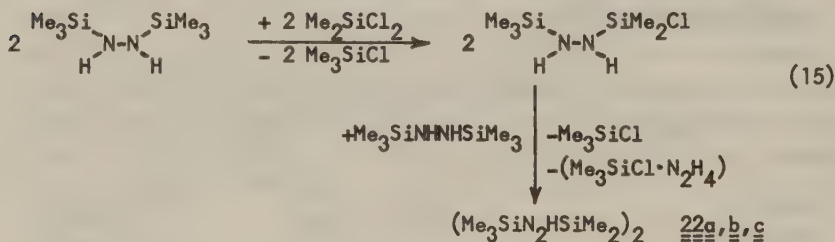
Auch mit $(\text{MeO})_3\text{SiCl}$ lassen sich nicht einzeln stehende Me_3Si -Gruppen ersetzen: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{Si}(\text{OMe})_3$ 7 reagiert beim Erhitzen mit überschüssigem $(\text{MeO})_3\text{SiCl}$ unter weiterer Umsilylierung ab (Versuch 33):



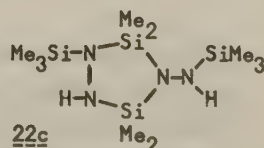
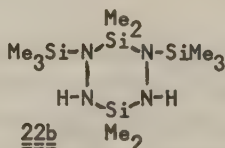
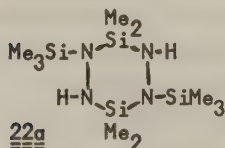
Eine entsprechende Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 5 mit Me_2SiCl_2 bleibt erfolglos, weil 5 rasch thermolysiert (s. Reakt. (16)).

b) Umsetzung von s-Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit Dimethyldichlorsilan

Ebenso wie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ ist auch $\text{Me}_3\text{SiNHNHSiMe}_3$ zur Substitution von Me_3Si - gegen Me_2ClSi -Gruppen geeignet; allerdings reagiert hier das Produkt sofort weiter (Versuch 34):



Man erhält ein - auch auf anderen Wegen (Kap. 1.3.1b) darstellbares - Isomerengemisch $(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_2$, das laut Summenformel aus cyclischen Bis(hydrazino)silanen folgender möglicher Konstitutionen zusammengesetzt sein kann:



22a, im Gemisch zu etwa 30 % vertreten, läßt sich von den anderen Isomeren durch Kristallisation (Fp 7-9°) trennen.

1.2. Physikalische Eigenschaften

Physikalische Daten, wie Siedepunkte, Schmelzpunkte und ^1H -NMR-Daten der dargestellten Silylhydrazine sind in den Tabellen 2 bis 6 zusammengefaßt oder finden sich - neben zahlreichen Massenspektren - im Versuchsteil.

1.3. Chemische Eigenschaften

1.3.1. Thermisches Verhalten

a) Silylgruppenwanderung

Wie gezeigt wurde ⁹⁾, können Silylgruppen an Hydrazinen 1,2-Umlagerungen eingehen:



Derartige Reaktionen laufen bereits bei Raumtemperatur ab, wenn sie durch $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ (Säurekatalyse; z.B. Reakt.(1)) oder durch Lithiumorganyle LiR (Basenkatalyse; vgl. Kapitel 1.3.2b) katalysiert werden.

b) Fragmentierungen

Siliciumfunktionelle Silylhydrazine zersetzen sich beim Erhitzen in Gegenwart katalytischer Mengen $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, wie an zwei Beispielen gezeigt werden konnte (Versuche 23, 35):

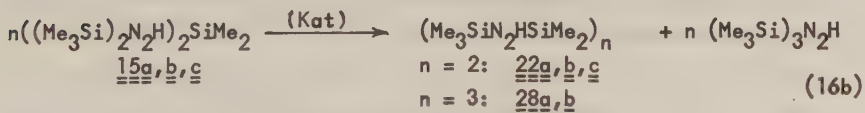
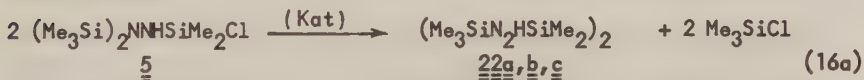
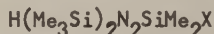
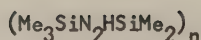


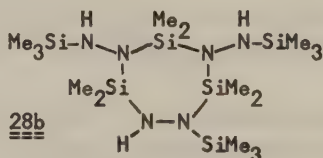
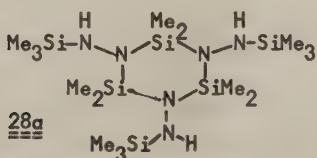
Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die durch Thermolyse dargestellten cyclischen Bis(hydrazino)silane:

Tab.7: Cyclische Bis(hydrazino)silane
aus der Thermolyse von Verbindungen



Verb.Nr. $(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_n$	t°C	Ausb. %	$\text{H}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2\text{X}$	Vers.Nr.
<u>22a, b, c</u> $(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_2$	190	50	X = $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}-$	23
<u>22a, b, c</u> $(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_2$	30	36	X = Cl	35
<u>28a, b</u> $(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_3$	30	27	X = Cl	35

$(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_2$ 22a, b, c ist in beiden Fällen mit dem Produkt aus der Reaktion (15) identisch, besteht also aus dem Gemisch dreier etwa gleichkonzentrierter Isomere. Das Isomerengemisch 28a, b besteht laut Summenformel und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aus cyclischen Bis(hydrazino)silanen, möglicherweise folgender Konstitution:

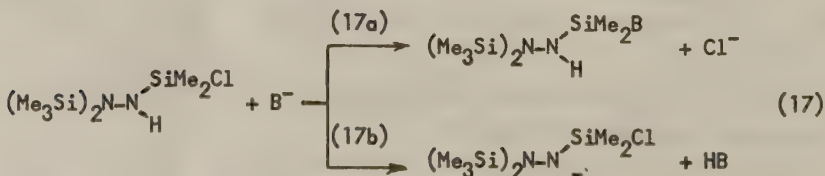


Ein anderer Typ einer thermischen Fragmentierung wurde in Gleichung (13b) beschrieben (Kap. 1.1.4a), wonach $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiCl}_3$ 6a unter SiCl_4 -Abspaltung zu $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H}))_2\text{SiCl}_2$ 17 kondensiert.

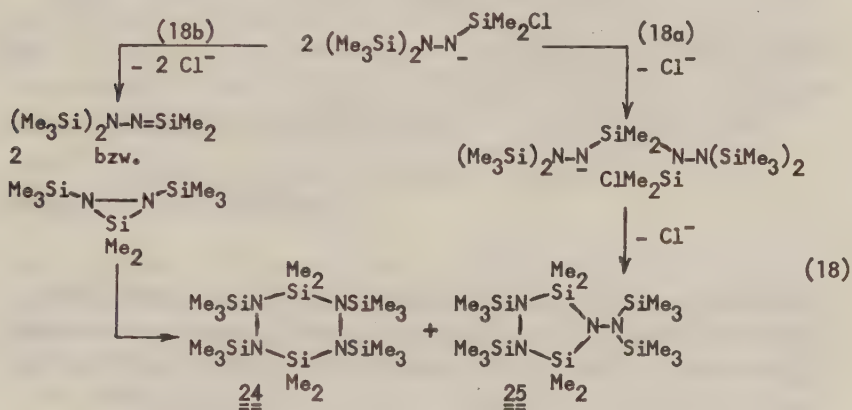
1.3.2. Säure-Base-Reaktionen

a) Bifunktionelle Silylhydrazine

Bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 5 mit Basen kann der nukleophile Angriff sowohl am Silicium als auch am Stickstoff erfolgen:

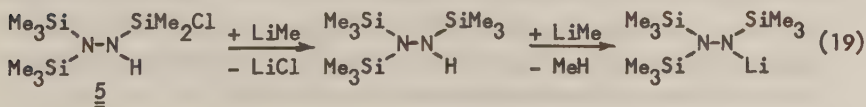


Gemäß (17b) gebildete Salze sind instabil und reagieren unter Chloridabspaltung zu $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2)_2$ ab. Diese Folgereaktion könnte formal unter intermolekularer Cl^- -Abspaltung (18a) oder unter intramolekularer Cl^- -Abspaltung (18b) erfolgen. Gemäß (18b) sollte als Zwischenprodukt ein Molekül mit $\text{Si}=\text{N}$ -Doppelbindung bzw. SiN_2 -Dreiring auftreten:

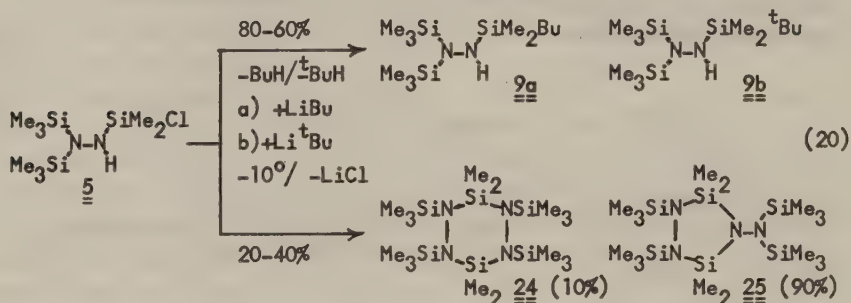


Da (18a) aus sterischen -, (18b) aus energetischen Gründen langsam ablaufen sollte, bestand die Hoffnung, möglicherweise die Zwischenstufe $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNSiMe}_2\text{Cl})^-$ zu erhalten. Aber in allen Fällen, in denen der Basenangriff gemäß (17b) erfolgte, geschah dies sehr langsam und erst bei hohen Temperaturen. Weder $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNSiMe}_2\text{Cl})^-$ noch ein Zwischenprodukt der Folgereaktionen (18a) und (18b) konnten nachgewiesen werden. Als Endprodukt entstand gemäß (18) meist ein Gemisch des Sechsrings $\underline{\underline{24}}$ und des Fünfrings $\underline{\underline{25}}$. Beide Ringe wurden auch nach anderen Verfahren gewonnen (s.Tab.1) und werden in Kapitel 2 in größerem Zusammenhang beschrieben.

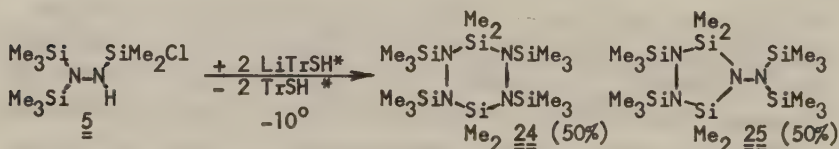
Die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ $\underline{\underline{5}}$ mit LiMe (Versuch 36) verläuft auch bei tiefen Temperaturen ausschließlich entsprechend (17a) gemäß



LiBu und Li^tBu (= tert. Butyl = CMe₃) reagieren mit 5 bei etwa -10° zu ca. 75 % gemäß (17a) und zu 25 % gemäß (17b), gefolgt von (18), wobei sofort die Endprodukte 24 und 25 auftreten (Versuche 37, 38):



Die Umsetzung mit (Me₃Si)₃N₂Li verläuft dagegen glatt gemäß (17b), gefolgt von (18). Die Reaktion (17a) ist hier offenbar aus sterischen Gründen benachteiligt (vgl. Reaktion (6)). Der Sechsring 24 entsteht hier in beachtlich hoher Ausbeute neben dem Fünfring 25 (Vers. 39):



*LiTrSH = (Me₃Si)₃N₂Li

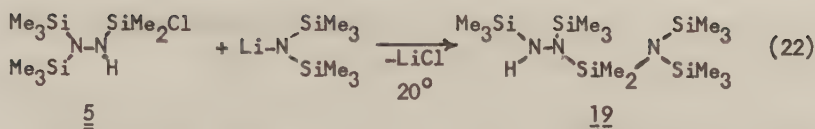
*TrSH = (Me₃Si)₃N₂H

(21)

Abfangversuche des denkbaren Reaktionszwischenprodukts (Me₃Si)₂NN=SiMe₂ durch zugesetztes Me₃SiNMe₂ gemäß

(Me₃Si)₂NN=SiMe₂ + Me₃SiNMe₂ $\nrightarrow$ (Me₃Si)₂NN(SiMe₃)-SiMe₂-NMe₂
 blieben erfolglos (Versuch 39a) (vgl. hierzu ⁶², ⁷⁹, ⁸⁰).

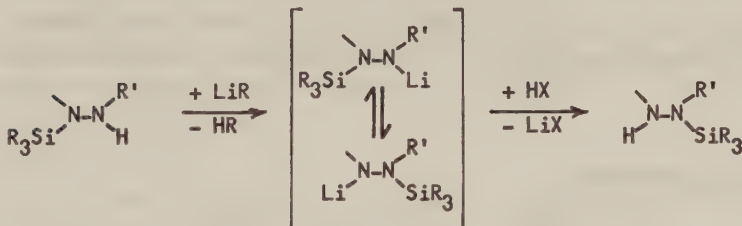
Die Reaktion von 5 mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid als sperriger Base verläuft überraschend nicht entsprechend (21). Sie läßt sich weder eindeutig (17a) zuordnen, noch (17b), da keine Spur von (Me₃Si)₂NH bzw. von den Produkten 24 und 25 gefunden wird. Tatsächlich beobachtet man in hoher Ausbeute folgende Umsetzung (Versuch 40):



Die Strukturformel von 19 ließ sich aus den Lagen der ^1H -NMR-Signale wahrscheinlich machen, aber nicht eindeutig folgern. Erst durch Darstellung der zu 19 isomeren Verbindung 20 auf dem Wege (23) (s.u.) und den Vergleich der ^1H -NMR- und Massenspektren war schließlich eine eindeutige Strukturzuordnung möglich. Eine Erklärung für die merkwürdige Silylgruppenumlagerung wurde bisher nicht gefunden.

b) Silylgruppenwanderung

Wie in Kapitel 1.3.1a beschrieben, katalysieren geringe Mengen von Basen die 1,2-Umlagerung von Silylgruppen an Hydrazinen. Natürlich finden derartige Umlagerungen auch bei Einwirkung äquimolarer Mengen von z.B. Lithiumorganylen auf Silylhydrazine statt (vgl. hierzu ⁶⁷⁾):

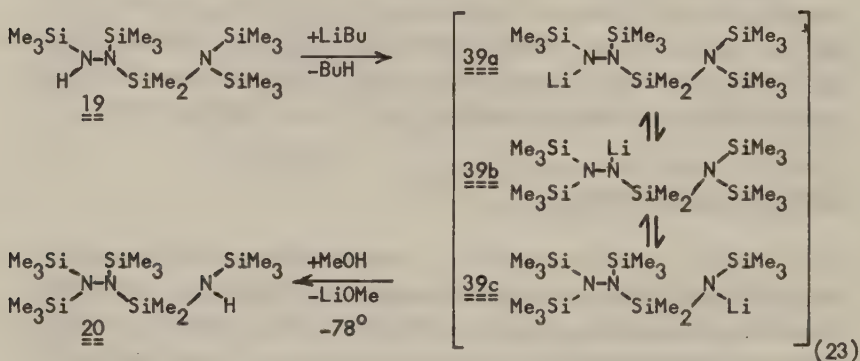


Es zeigt sich, daß dabei die Deprotonierung bzw. Protonierung die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte darstellen, während die Umlagerung der Hydrazide sehr rasch erfolgt und zu einem temperaturabhängigen dynamischen Gleichgewicht führt ²³⁾. Man erhält als Endprodukte der Protonierung bei tiefen Temperaturen die protonierte Form des thermodynamisch stabilsten Hydrazids.

Reaktion (8) ist ein typisches Beispiel für 1,2-Wanderungen von Me_3Si -Gruppen (s. Kap. 1.1.3b). Das Gleichgewicht der drei möglichen Dilithiumhydrazide liegt hier ausschließlich auf der Seite von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ 35; dies ist die energetisch günstigste Form, die sich als Etherat isolieren läßt (Versuch 24a; Kap. 2.2). Bei der

Methanolyse bei -78° (Versuch 35) bleibt das Atomgerüst von 35 erhalten: es entsteht ausschließlich das Hydrazin 15c.

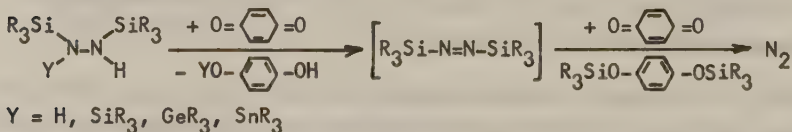
Trimethylsilylgruppen können bei Einwirkung von Basen aber auch andersartige als die 1,2-Umlagerungen eingehen, wie das folgende Beispiel zeigt:



Da das Hydrazid 39 im ^1H -NMR-Spektrum große Ähnlichkeit mit 20 zeigt, liegt wohl hauptsächlich 39c im Gleichgewichtsgemisch vor (Vers. 41).

1.3.3. Redoxreaktionen

Bis(silyl)hydrazine und Tris(silyl)hydrazine werden durch starke Oxidationsmittel, wie z.B. Chinon, in Stickstoff übergeführt. In Einzelfällen benötigt man katalytische Mengen von Lithiumorganyle, um die Reaktion in Gang zu bringen ²⁰⁾:



Da sich bei dieser Umsetzung das Reaktionszwischenprodukt Bis(silyl)-diimin nicht fassen läßt, wurde dieses Verfahren im Zusammenhang mit der Darstellung silylierter Diimine nicht weiter untersucht.

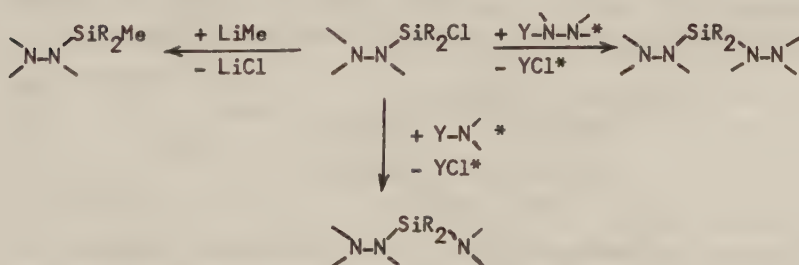
1.3.4. Substitutionsreaktionen

a) Substitution am Stickstoff

An teilweise silylierten Hydrazinen lassen sich Wasserstoffatome oder Silylgruppen gegen (andere) Silylgruppen substituieren (Verfahren A und C; Kapitel 1.1.). Analog können diese Reste auch durch Tosylgruppen (Tosyl = $\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$) verdrängt werden ¹⁶⁾ (s. auch Verf. A). So entstehen bei der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ mit TosCl das 2-Trimethylsilyl-tosylhydrazin $\text{Tos}(\text{H})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$, von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ mit TosCl das 2,2-Bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazin $\text{Tos}(\text{H})\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$, also jeweils das Isomere des nach Verfahren A gewonnenen Tosylsilylhydrazins (s. Kapitel 1.1.2b).

b) Substitution am Silicium

Trägt das hydrazinegebundene Silicium neben Alkyl- noch elektronegative Gruppen wie z.B. einen Chlorliganden (= siliciumfunktionelles Silylhydrazin), so läßt sich dieser bereitwillig gegen weiteres Hydrazin (z.B. Reakt. (1), (3), (7), (10), (13b), (15), (16), (18)), gegen Amin (Reakt. (22)) oder gegen eine Methylgruppe (Reakt. (11) und (36)) austauschen:

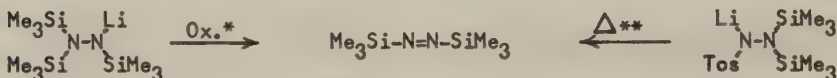


*Y = H, Li, SiR'_3

2. Darstellung und Eigenschaften von Bis(lithium - bis(trimethylsilyl)hydrazido) -dimethylsilan und anderen Lithium-silylhydraziden

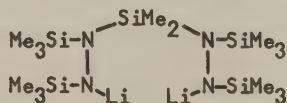
2.1. Übersicht

Ausgehend von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid oder von Lithium-bis(trimethylsilyl)tosylhydrazid läßt sich durch Verbindungs-oxidation bzw. Verbindungsthermolyse Bis(trimethylsilyl)diimin gewinnen ^{1;2}:



*Ox: + TosN₃; (-78°, Et₂O); -TosN(Li)SiMe₃, -N₂; **Δ: 110°/HV -TosLi

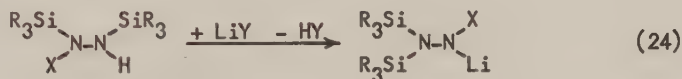
Die Hoffnung, auch andere Bis(silyl)diimine auf entsprechenden Wegen zu erhalten, veranlaßte uns, geeignete Lithium(silyl)hydrazide zu synthetisieren. So wurden im Rahmen dieser Arbeit - ausgehend von neuen Silylhydrazinen (s. Kapitel 1) - die in Tabelle 8 wiedergegebenen Lithiumhydrazide erstmals dargestellt. Dabei erwies sich insbesondere das Bis(lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazido)-dimethylsilan 35



als chemisch außerordentlich wertvolle Verbindung, die sich nicht nur in ein Diimin, sondern allgemein in viele begehrte Folgeprodukte wie neue anorganische Ringsysteme oder silylierte Polystickstoffwasserstoffe umwandeln ließ. Der Hauptteil nachfolgend beschriebener Untersuchungen befaßt sich aus diesem Grunde mit dem Hydrazid 35, seiner Darstellung und seinen Eigenschaften (Kapitel 2) sowie seiner Umwandlung in silylierte Polystickstoffverbindungen (Kapitel 3).

2.2. Darstellung neuer bis- sowie tris-silylierter Lithiumhydrazide

Durch Reaktion von Silylhydrazinen mit Lithiumbutyl in Ether oder mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Pentan lassen sich gemäß



X = R_3Si ; Tos

Y = Bu; $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

die in Tabelle 8 wiedergegebenen Silylhydrazide darstellen:

Tab.8: Einige neue Lithium(silyl)hydrazide

Verb.Nr.	Hydrazid	Ausgangsverbindung (Nr.)	Versuch
34 ==	$\begin{array}{c} \text{MeOMe}_2\text{Si} \quad \text{SiMe}_2\text{OMe} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MeOMe}_2\text{Si} \quad \text{Li} \end{array}$	$(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (3)	43
35* ==	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}-\text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Li} \quad \text{Li} \end{array}$	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{SiMe}_2$ (15a, b, c) 24a	
36** ==***)	$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{Li} \\ \quad \\ \text{Li}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{Me}_2 \end{array}$	$(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_2$ (22a, b, c)	45
37 ==	$\begin{array}{c} \text{MeOMe}_2\text{Si} \quad \text{Tos} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MeOMe}_2\text{Si} \quad \text{Li} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{MeOMe}_2\text{Si} \quad \text{Tos} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{SiMe}_2\text{OMe} \end{array}$ (29)	44
38*** ==	$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Tos}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{Tos} \\ \quad \\ \text{Li}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{Li} \\ \\ \text{Me}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Tos}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{Tos} \\ \\ \text{Me}_2 \end{array}$ (33)	46

* Das Hydrazid liegt dimer vor und enthält pro Monomerem noch 1/2 Molekül Diethylether (vgl. Kapl 2.3.)

** Das Hydrazid enthält noch 1 Molekül Diethylether

***Angegeben ist eine der denkbaren Strukturmöglichkeiten

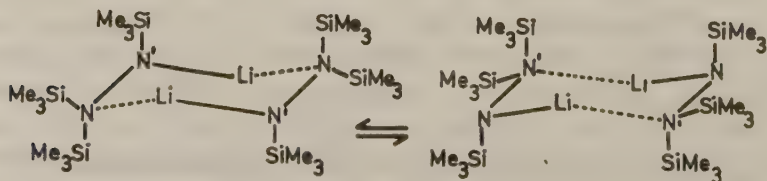
Bisher konnten nur siliciumfunktionelle Lithium(silyl)hydrazide mit Dimethyl(hydrazino)silyl - oder Dimethylmethoxysilyl-Gruppen gewonnen werden. Alle Versuche, Lithium-(silyl)hydrazide mit $(\text{MeO})_3\text{Si}$ -, Cl_3Si - oder ClMe_2Si -Gruppen zu synthetisieren, waren erfolglos. Der Grund für das Scheitern hängt mit dem ambifunktio-nellen Verhalten derartiger Silylhydrazine zusammen. So kann - wie in Kapitel 1.3.2a anhand der Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (5) gezeigt wurde - Lithiumbutyl unter nucleophiler Substitution am Silicium mit dem Silylhydrazin abreagieren, so daß es gar nicht zur Bildung des Hydrazids kommt. Ferner besteht nach erfolgter Dar-stellung siliciumfunktioneller Silylhydrazide die Möglichkeit einer Ringbildung und Abspaltung von LiOMe bzw. LiCl (vgl. hierzu die Reaktionen (17) und (18)).

2.3. Physikalische Eigenschaften und Konstitution

^1H -NMR- und IR-Daten sowie Schmelzpunkte der dargestellten silylierten Lithiumhydrazide (Tab. 8) werden im Versuchsteil beschrieben.

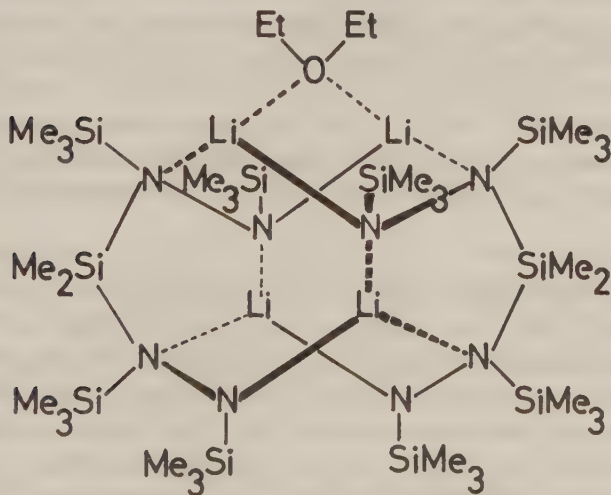
Die Löslichkeit der Verbindungen in Pentan, Ether oder Benzol variiert stark: 35 ist nahezu beliebig, 34 mäßig und 36 schwer löslich; die beiden Tosyl(silyl)hydrazide 37 und 38 sind fast unlöslich.

Zur Konstitutionsklärung des Hydrazids 35 wurden eingehende physika-lische, spektroskopische und chemische Untersuchungen durchgeführt, über die nachfolgend berichtet wird. Wie aus Arbeiten im Zusammenhang mit der schon länger bekannten Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ folgt ²³⁾, können silylierte Hydrazide bei Raumtemperatur in Benzol dimer vorlie-gen, wobei die Silylgruppen ihre Stellung - bei 20° rasch, mit abneh-mender Temperatur zunehmend langsam - wechseln, z.B. gemäß



Auch von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ist bekannt, daß es in Benzol dimer ²⁴⁾, im Kristall trimer ²⁵⁾ (mit planaren Sechsringen aus 3 N- und 3 Li-Atomen) vorliegt. Ferner kennt man bei $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ definierte Etherate bisher unbekannter Struktur ^{24;26)}, während Ätherate an $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ offenbar aus sterischen Gründen nicht existieren.

In $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2/0,5\text{Et}_2\text{O}$ (35), einer bei -15° erstarrenden Flüssigkeit, ist Lithium bei Raumtemperatur an das zur Me_2Si -Gruppe β -ständige Stickstoffatom gebunden, wie das ^1H -NMR-Spektrum (drei H_3CSi -Protonen-Signale im Verhältnis 3:3:1) und die Methanolyse bei -78° gemäß (8) (zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{H})\text{SiMe}_3)_2$ (15c)) beweisen. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß 35 in Benzol dimer vorliegt. Entsprechendes folgt auch aus der Etheratsstöchiometrie. Die detaillierte Struktur von 35 ist bislang unbekannt. Eine von vielen denkbaren Möglichkeiten von Konformationen, die mit bisher erarbeiteten experimentellen Ergebnissen im Einklang steht, sei hier wiedergegeben:



Verbindung 35, dem dimeren $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li})_2$ in der Zusammensetzung nahe verwandt, könnte in der oben angegebenen Weise dimer vorliegen. Bei $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li})_2$ dagegen scheint eine weitergehende Assoziation aus sterischen Gründen nicht möglich zu sein. Zudem bildet 35 im Gegensatz zu $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li})_2$ ein stabiles Etherat; das Ethermolekül scheint sogar für die Konstitution entscheidend zu sein. Versucht man nämlich, das Hydrazid 35 bei Abwesenheit von Ether darzustellen (Versuch 24b), so erhält man ein Gemisch isomerer Hydrazide, denen offenbar eine grundlegend andere Struktur zukommt, da sie nahezu unlöslich sind und eine Vielzahl von ^1H -NMR-Signalen aufweisen.

Die waagrechten Schichten des oben gezeigten Molekülvorschlags für $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{LiSiMe}_3)_2)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ sollten in ihrer Struktur der des dimeren $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li})_2$ ähneln. Durch die beiden Me_2Si -Brücken wurde eine solch dichte Packung der Schichten erzwungen, daß die Lithiumatome dreibindig vorliegen könnten.

Wie ^1H -NMR-Untersuchungen an $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li})_2$ ergaben ²³⁾, findet bei Raumtemperatur rasche Fluktuation der Trimethylsilylgruppen statt, so daß nur ein gemeinsames ^1H -NMR-Signal resultiert. Bei Verbindung 35 dagegen findet man bei 35° noch drei getrennte Signale. Erst um 80° tritt Koaleszenz ein, und um 100° entstehen zwei ^1H -NMR-Signale im Verhältnis 6:1 ($8 \text{ Me}_3\text{Si} : 2 \text{ Me}_2\text{Si}$). Hier sollten demnach die Silylgruppen in der Molekülgeometrie fester lokalisiert sein als bei $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li})_2$, was auch mit obigem Strukturvorschlag vereinbar ist.

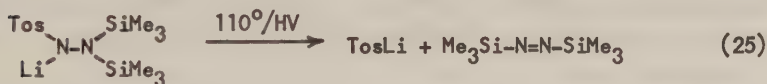
Auch chemische Reaktionen sprechen für diese oder eine ähnliche Molekülstruktur. Wie in den folgenden Kapiteln beschrieben, erfolgt bei einzelnen Umsetzungen von 35 mit Elementchloriden der Angriff des Elektrophils an dem zur Me_2Si -Gruppe α -ständigen Stickstoffatom. Dieser Angriff ist kinetisch kontrolliert, wie am Beispiel der Reaktion von 35 mit PhC(O)Cl gezeigt werden konnte (Reakt.(33),(34)). Obwohl Lithium offenbar an das β -ständige Stickstoffatom gebunden ist (s. Methanolyse gemäß (8)), muß somit auch das α -N-Atom durch Brückenbildung zu einem Lithiumatom stark polarisiert sein, wie es der obige Strukturvorschlag andeutet.

2.4. Chemische Eigenschaften

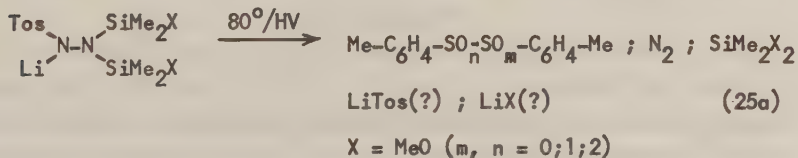
Silylierte Lithiumhydrazide können als Modellverbindungen für experimentell schwer handhabbare Alkalimetallhydrazide ²⁷⁾ MN_2H_3 angesehen werden. Während nämlich der präparative Einsatz der Verbindungen MN_2H_3 aufgrund der Unlöslichkeit in gebräuchlichen organischen Medien sowie der extremen Instabilität gegen Luft und Wasser erschwert ist, sind silylierte Lithiumhydrazide in aprotischen Lösungsmitteln ausreichend löslich und einfach zu handhaben. Dennoch findet man in der Literatur bisher nur spärliche Angaben ^{1; 17; 18; 28; 29)} über die Chemie silylierter Lithiumhydrazide. Diese wirken als Brönstedbasen protonenentziehend (Deprotonierungsmittel), lassen sich mit geeigneten Oxidationsmitteln in silylierte Diimine Überführen, wobei sie als Reduktionsmittel wirken und Silylgruppen an das Oxidationsmittel abgeben (Silylierungsmittel), und fungieren als eintretende Gruppe in Substitutionsreaktionen (Hydrazidierungsmittel).

2.4.1. Thermisches Verhalten

Trimethylsilylierte Tosylhydrazide können analog Lithium-tosylhydrazid $Tos(Li)NNH_2$ ³⁰⁾ unter Abspaltung von $TosLi$ thermolysieren ²⁾:

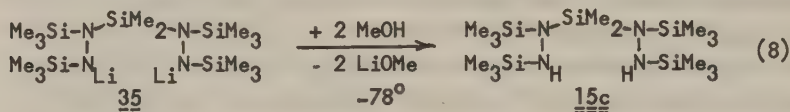


Dieses Verfahren zur Darstellung silylierter Diimine ließ sich bisher nicht an siliciumfunktionellen Tosyl(silyl)hydraziden verifizieren (z.B. $XMe_2Si = MeOMe_2Si$ (37); $-Me_2Si-$ (38)). Hier tritt eine der Thermolyse von Tosylhydrazin $TosN_2H_3$ vergleichbare Zersetzung ³¹⁾ ein, die folgende Produkte liefert (Versuche 85, 86):



2.4.2. Säure - Base - Verhalten

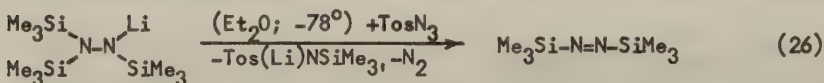
Silylierte Lithiumhydrazide werden von Reaktionspartnern, die acide Wasserstoffe enthalten, in die entsprechenden Hydrazine übergeführt, z.B.:



(Me₃Si)₂N₂Li₂ kann sogar gemäß (9g) aus einer ClMe₂Si-Gruppe ein Wasserstoffatom abstrahieren (Kap. 1.1.3c).

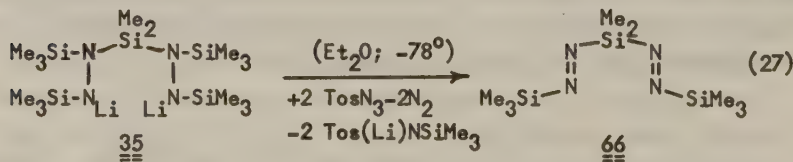
2.4.3. Redoxverhalten

Durch geeignete Oxidationsmittel läßt sich aus (Me₃Si)₃N₂Li Bis(trimethylsilyl)diimin freisetzen¹⁾:

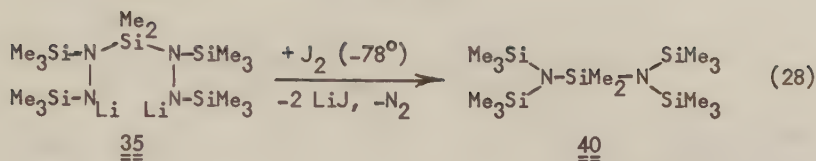


Nur sehr wenige Oxidationsmittel waren bisher erfolgreich: neben TosN₃ noch TosCl¹⁴⁾, C₂Cl₆³²⁾, CBr₄³²⁾, BrCN³²⁾ und mittelbar SnCl₄¹⁴⁾ (Kap.2.4.5). Die meisten Oxidationsmittel, wie z.B. Benzochinon und HgO¹⁴⁾, reagieren mit Me₃SiN=NSiMe₃ rascher als mit der Ausgangsverbindung (Me₃Si)₃N₂Li, so daß man letztlich N₂ erhält (vgl. Reakt. 1t. Kap. 1.3.3.).

Wie (Me₃Si)₃N₂Li konnte auch Me₂Si(Me₃SiNN(Li)SiMe₃)₂ 35 zum silylierten Diimin oxidiert werden (Versuch 81):



Hier wurde aber noch eine zweite Oxidationsmöglichkeit gefunden, wie z.B. die Reaktion mit Jod lehrt:



Ähnlich Jod führt die Reaktion von 35 mit JCl, tert.-Butyl-dichloramin Me_3CNCl_2 oder CuCl/O_2 (Versuche 47 bis 50) unter Stickstoffabspaltung gemäß (28) zum Bis(amino)silan 40. (40 ist auch aus $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ und Me_2SiCl_2 zugänglich ³³.) Dabei könnten als Zwischenstufen gemäß (28a) ein Bis(hydrazyl)diradikal oder ein cyclisches Silyltetrazan entstehen, die möglicherweise auch im Gleichgewicht stehen ³⁴):



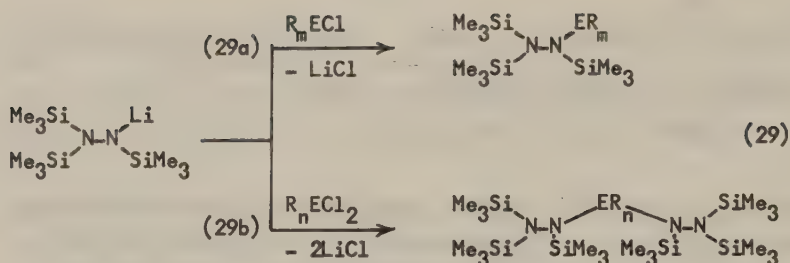
2.4.4. Substitutionsreaktionen

Sowohl in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ als auch in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) lassen sich die Lithiumatome bereitwillig durch Nichtmetallgruppen $\text{R}_n\text{E-}$ substituieren. Die silylierten Lithiumhydrazide wurden dabei mit Elementhalogeniden R_nEX_m ($\text{X} = \text{Cl}$) sowie mit Elementchalkogeniden EY_2 ($\text{E} = \text{C}; \text{Y} = \text{O}; \text{S}; \text{NR}$) umgesetzt. Über die beobachteten Reaktionstypen wird nachfolgend, über die erhaltenen Verbindungsklassen in Kapitel 2.5. berichtet.

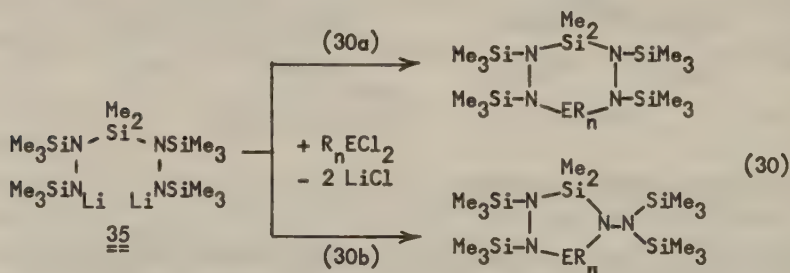
a) Umsetzung von silylierten Lithiumhydraziden mit

Nichtmetallchloriden R_nECl_m

Bei der Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ mit Elementmonochloriden R_nECl entstehen Elementhydrazide $\text{R}_n\text{E-N}_2(\text{SiMe}_3)_3$, beim Umsatz mit Elementdichloriden R_nECl_2 Elementdihydrazide $\text{R}_n\text{E}(\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3)_2$, falls dies aus sterischen Gründen möglich ist (vgl. Kap. 1.1.3a) (s. auch ²⁸):



Die Tabellen 9 und 10 unterrichten über einige gemäß (29) dargestellte Produkte. Ähnlich wie bei $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ lassen sich in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) die beiden Lithiumatome durch R_nE -Gruppen substituieren. Untersucht wurden insbesondere Reaktionen mit Elementdichloriden:



Hierbei entsteht ein Fünf- oder ein Sechsringsystem, gelegentlich (z.B. bei $\text{R}_n\text{ECl}_2 = \text{Me}_2\text{SiCl}_2, \text{PCl}_3$) auch ein Gemisch beider Ringformen. Bietet man als Reaktionspartner Verbindungen des Typs $\text{ClR}_n\text{E}-\text{ER}_n\text{Cl}$ an, so werden analog (30a) Siebenringe gebildet. In Tabelle 11 sind die bisher gemäß (30) dargestellten Produkte aufgeführt.

Nach den bisherigen Ergebnissen bleibt unklar, wann Fünf- und wann Sechsringe entstehen. Im Falle " $\text{R}_n\text{ECl}_2 = \text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$ " scheint die Reaktion (30) kinetisch kontrolliert zu sein, da ausschließlich der Fünfring gebildet wird, dieser sich aber bei hohen Temperaturen in den - offenbar thermodynamisch stabileren - Sechsring umlagert (s. S. 44 bis 46).

Tabellen 9 und 10: Einige dargestellte Produkte des Typs: $R_nE-(N_2(SiMe_3)_3)_m$ ($m = 1; 2$)

Tab. 9		$m = 1$							
Verb.	-ER _n	Fp °C	Sp °C/HV	¹ H-NMR (Hz; iTMS) (Ether; Mol.v.2:1)	Edukte	Versuche bzw. Literatur			
Nr.									
--	-BPh ₂	83			Ph ₂ BCl	41)			
10 - 13	-SiX ₃	*)	*)	*)	X ₃ SiCl	10-13 *)			
41	-GeCl ₃	240(Z)	68- 69	17,0	GeCl ₄	14			
--	-SnMe ₃	250(Z)	85- 90	7,5	Me ₃ SnCl	20)			
43	-SnCl ₃ **)	--	--		SnCl ₄	16			
45	-SnCl	170(Z)	155-163	14,0	SnCl ₂	19			
--	-PPh ₂	46-48			Ph ₂ PCl	41)			
--	-PCl ₂	120	110		PCl ₃	32)			
(Me₃Si)₃N₂ER_n									

(Me₃Si)₃N₂ER_n

Tab. 10		m = 2							
Verb.	-ER _n	Fp °C	¹ H-NMR (Hz; iTMS) (Eth. Molverh.2:1)	Edukte	Versuche bzw. Literatur				
Nr.									
42	-GeCl ₂ -	120	134-137	13,8	GeCl ₄	15			
44	-SnCl ₂ -	120(Z)	--	19,8	SnCl ₄	17			
46	-Sn-	143	140-141	13,7	SnCl ₂	20			
--	-S-	127	--	15,5	SnCl ₂	32)			
--	-SS-	--	--	14,0	S ₂ Cl ₂	32)			
						<u>((Me₃Si)₃N)₂ER_n</u>			

((Me₃Si)₃N₂)₂ER_n

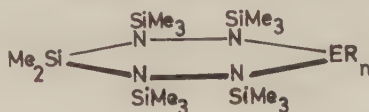
*) s. Tabelle 4; **) reaktive Zwischenstufe (Zersetzung -70°)

Tabelle 11: Einige gemäß (30) dargestellte "anorganische Heterocyclen": $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{ER}_n$ ***

Konstitution	Verb.Nr.	ER _n	Fp °C	Sp °C/HV	Edukte	Temp. °C*	Lösungsm.	Vers.Nr.
$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{Si}-\text{NSiMe}_3 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{E}-\text{NSiMe}_3 \\ \\ \text{R}_n \end{array}$	23	SiCl_2	193-197	105-110	SiCl_4	-30	Pentan	54
	24	SiMe_2 **	210-214	101-103	Me_2SiCl_2	80	Benzol	53
	47	BOMe	126-128	90-101	B(OMe)_3	20	Pentan	51
	48	BPh	117-121	100-110	PhBCl_2	-60	Pentan	52
	49	GeCl_2	170-171	110-115	GeCl_4	-30	Pentan	55
	50	SnCl_2	198-200	125-130	SnCl_4	-78	Pentan	56
	51	$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	137-142	120-123	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$	-50	Pentan	57
	52a	PCl^{**}	85-95	91-94	PCl_3	-78	Ether	61
	53	SS	91-95	---	S_2Cl_2	-50	Ether	62
	25	SiMe_2 **	104-107	99-103	Me_2SiCl_2	80	Benzol	53
$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{Si}-\text{SiMe}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N}-\text{N} \\ \quad \quad \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{E}-\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{R}_n \end{array}$	55	C(Ph)OSiMe_3	27-29	---	$\text{PhCOCl/Me}_3\text{SiCl}$	20	Ether	58
	57	Sn	56-58	87-95	SnCl_2	-30	Ether	59
	58	PPh	95-97	81-84	PhPCl_2	-78	Pentan	60
	52b	PCl^{**}	85-95	91-94	PCl_3	-78	Ether	61
	60	(N)	39-41	65-66	EtO-N=O	-78	Ether	64
	61	(C_2O_2)	49-52	115-120	ClC(O)C(O)Cl	-78	Ether	63
$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{Si}-\text{NSiMe}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N}=\text{N} \\ \quad \quad \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{E}-\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{R}_n \end{array}$	60	(N)	39-41	65-66	EtO-N=O	-78	Ether	64
	61	(C_2O_2)	49-52	115-120	ClC(O)C(O)Cl	-78	Ether	63

*) Reaktionstemperatur; **) im Gemisch; ***) Ausnahme: 60

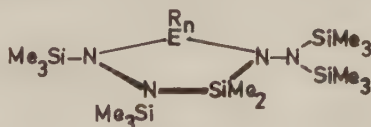
Tab.12: ^1H -NMR-Daten (Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Ether) von Sechsringverbindungen des Typs



V.nr.	ER _n	Hz(1)	Hz(3) ^a	Hz(3) ^a	ER _n (Fl.verh.)
23	SiCl ₂	18,4	17,2	20,3	
24	SiMe ₂	20,2	8,9	8,9	20,2 (1)
47	BOMe	15,2	13,3	10,4	208 (0,5)
48	BPh	21,1	18,3	0,5	416 (0,8) ^b
49	GeCl ₂	17,7	16,8	19,6	
50	SnCl ₂	17,5	17,3	17,0	
51	Sn(iC ₄ H ₉) ₂	15,2	15,0	9,8	112 (3) ^b
53	S-S ^{c)}	20,3	18,9	14,3	
56	C(Ph)OSiMe ₃	35,1	12,1	2,6	15,3 (1,5)

^aZuordnung willkürlich; ^bMultiplett; ^cSiebenringverbindung

Tab.13: ^1H -NMR-Daten (Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Ether) von Fünfringverbindungen des Typs



V.Nr.	ER _n	Hz(3) ^a	Hz(3) ^a	Hz(2)	Hz(6)	ER _n (Fl.vh.)
25	SiMe ₂	12,7	12,7	16,8	10,9	16,8 (2)
54	C(Ph)OLi	14,0	18,3	28,8	7,3	
55	C(Ph)OSiMe ₃	12,6	13,7	21,9	12,0	7,7 (3) ^a
57	Sn	5,8	13,8	14,9	9,3	
58	PPh	18,0 ^b	-1,8	21,3 ^{c,d}	19,1(3) ^{d,a}	11,6(3) ^{d,a} 440 (1,7) ^e
59	P(S)Ph	24,5 ^f	1,3	21,7 ^g	24,0(3) ^a	- 1,7(3) ^a 440 (1,7) ^e

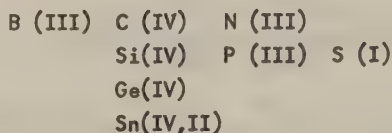
^aZuordnung willkürlich; ^bDublett; $J_{\text{HCSiNP}}^{\text{III}} = 0,7 \text{ Hz}$;

^cbei 35° 2 Signale: $\delta\nu_0 = 11 \text{ Hz}$; ^dbei 90° ein Signal;

^eMultiplett; ^fnur Singulett; $J_{\text{HCSiNP}}^{\text{V}} = 0 \text{ Hz}$;

^gbei -30° 2 Signale: $\delta\nu_0 = 2 \text{ Hz}$.

Wie auch aus Tabelle 11 zu ersehen ist, konnten bisher die folgenden Elemente E in das Bis(hydrazino)silan 35 unter Ringbildung eingebaut werden:

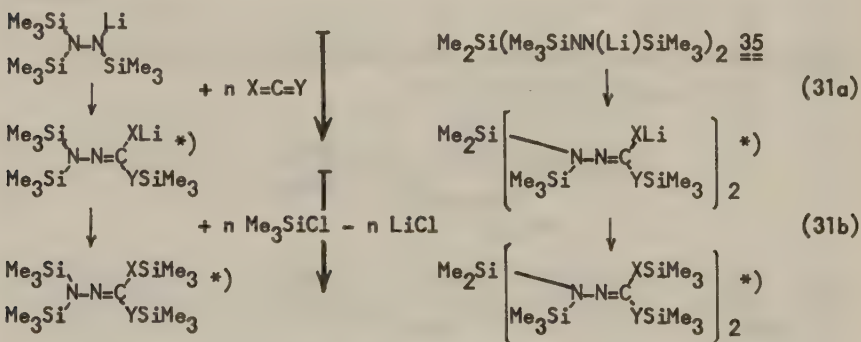


Ein entsprechender Einbau von Be(II), Al(III), As(III), Sb(III), Se(II) oder Te(II) ist wohl ebenfalls möglich.

b) Umsetzung von silylierten Lithiumhydraziden mit Verbindungen des

Typs $X=C=Y$ ($X, Y = O, S, NR$)

Verbindungen des Typs $X=C=Y$ können sich gemäß (31a) in Lithium-(silyl)-hydrazide einschleiben; das Lithium der entstehenden salzartigen Verbindung läßt sich gemäß (31b) in einfacher Weise durch Me_3Si -Gruppen ersetzen:



$n = 1$ oder 2 ; *) evtl. Isomere

So konnte $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ erfolgreich mit CS_2 , CO_2 , COS und RNCO ³²⁾, 35 mit CS_2 und CO_2 (Versuche 66, 67) umgesetzt werden. Die Möglichkeit der Me_3Si -Gruppen zu 1,3-Umlagerungen zwischen Atomen N und X (bzw Y) kann zum Auftreten verschiedener Strukturisomere führen ³⁵⁾. Bei $X = O$ steht die Silylgruppe bevorzugt am Sauerstoff, bei $X = S$ möglicherweise auch am Stickstoff (Kap. 2.4.3) (vgl. hierzu ^{65;66)}).

2.5. Über einige Produkte aus den Reaktionen von Elementhalogeniden und -chalkogeniden mit silylierten Lithiumhydraziden

2.5.1. Übersicht

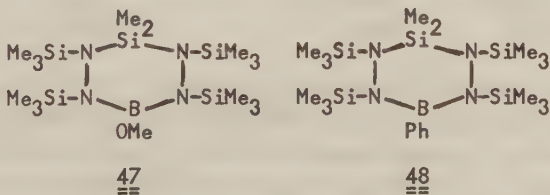
Wie im Kapitel 2.4.4. beschrieben wurde, lassen sich durch geeignete Substitution des Lithiums in den Lithiumhydraziden $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) durch anorganische oder organische Gruppen zahlreiche neue Hydrazide darstellen.

Über Schmelz- und Sublimationspunkte der meisten dieser i.a. von Wasser und Luft nur langsam angegriffenen Substanzen unterrichten die Tabellen 9, 10 und 11, über ^1H -NMR-Daten die Tabellen 9, 10, 12 und 13. Die Massenspektren werden im Anhang beschrieben. Weitere Daten über die in den Tabellen nicht erfaßten Produkte sowie ^{11}B -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Spektren finden sich in den folgenden Einzelkapiteln oder im Versuchsteil.

Die folgenden Einzelkapitel beschreiben, geordnet nach dem direkt an Stickstoff im jeweiligen Molekül gebundenen Element E, chemische Eigenschaften und Konstitution der erhaltenen Hydrazide.

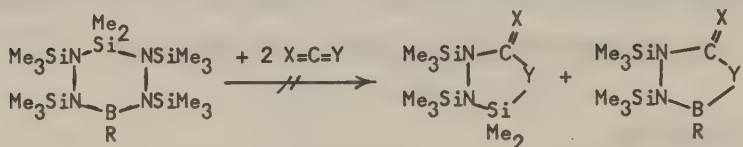
2.5.2. Borverbindungen

Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) mit den Borverbindungen $\text{B}(\text{OMe})_3$ und PhBCl_2 bilden sich gemäß (30a) Sechsringverbindungen, Derivate des Heptahydro-tetrazasilaborins (Versuche 51 und 52):



Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt jeweils ein Signal bei 31,2 ppm für 47 bzw. 43,1 ppm für 48 (in CH_2Cl_2 ; gegen BF_3/OEt_2 ; positives Vorzeichen bedeutet chemische Verschiebung zu tieferem Feld gegenüber Standard).

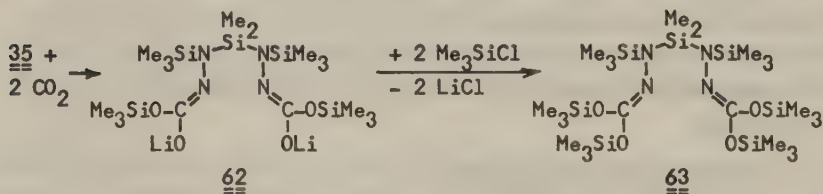
Beide Substanzen werden durch CS_2 , PhNCO bzw. PhNCS nicht gemiß



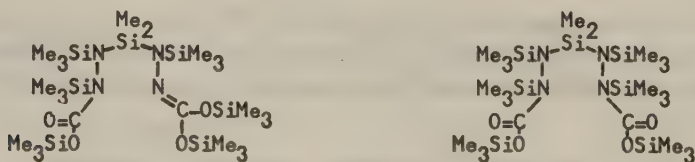
angegriffen, wie dies im Gegensatz hierzu D. Nölle ³⁶⁾ im Zusammenhang mit Untersuchungen an Hexamethyltetrazadiborin $\text{MeB}(\text{MeNNMe})_2\text{BMe}$ beobachtete (vgl. auch Verbindung 64, Reakt. (32)).

2.5.3. Kohlenstoffverbindungen

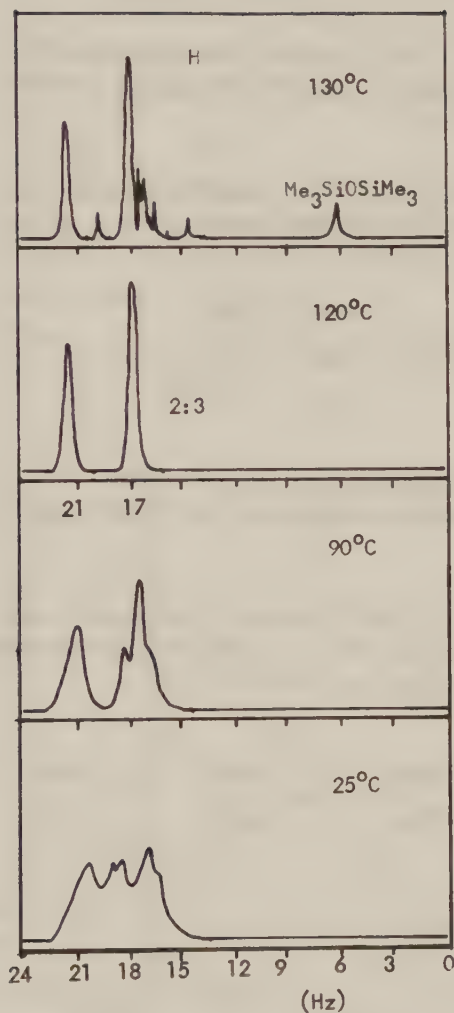
Gemiß (31a,b) addiert $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) Kohlendioxid:



(Versuch 66) Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 63 ist bei Raumtemperatur recht kompliziert (s. Abb. 3). Dies könnte damit erklärt werden, daß neben 63 auch andere Isomere wie die nachfolgenden im Gemisch vorliegen:



Die Isomeren wurden dann in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen. Im Kristall kann jedoch nur ein Isomeres vorliegen (vmtl. 63 ³⁵⁾), da das IR-Spektrum nur eine Bande bei 1699 cm^{-1} zeigt. Andererseits sollte auch das reine Isomere 63 ein kompliziertes ^1H -NMR-Spektrum liefern, da sowohl die beiden Me_3SiO -Gruppen magnetisch nicht äquivalent sind als auch bei der Raumerfüllung der Silylgruppen Rotationen um die N-N- und $\text{Me}_2\text{Si-N}$ -Bindungen stark behindert sein müssen. Tatsächlich erhält man bei 120° von 63 ein recht einfaches ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3):



beginnende Zersetzung

Verhältnis 2:3

offenbar: (Me₃SiNSiMe₂NSiMe₃):
und 4x Me₃SiO

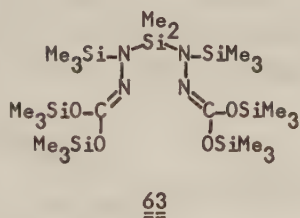
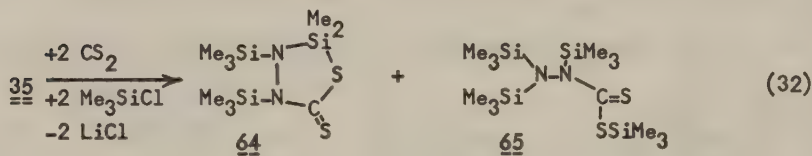


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von 63 in Tetralin bei verschiedenen Temperaturen

Dies könnte bedeuten, daß bei dieser Temperatur in der Verbindung 63 Rotationen um die Einfach- und Doppelbindungen so rasch erfolgen, daß alle Me_3SiO -Gruppen magnetisch äquivalent werden. (Oberhalb 130° beobachtet man Zersetzung unter $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ -Bildung).

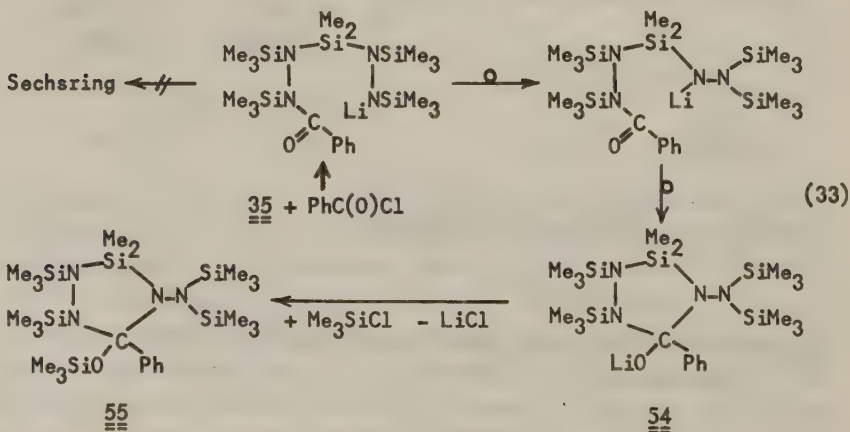
Entsprechende, wenn auch leichter überschaubare Verhältnisse wurden im Zusammenhang mit der Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCO}_2(\text{SiMe}_3)_2$ aufgefunden, die u.a. gemäß (31) zugänglich ist ²⁹⁾.

Das 63 analoge CS_2 -Addukt von 35 ist offenbar thermisch so instabil, daß direkt dessen Zerfallsprodukte entstehen (Versuch 67):

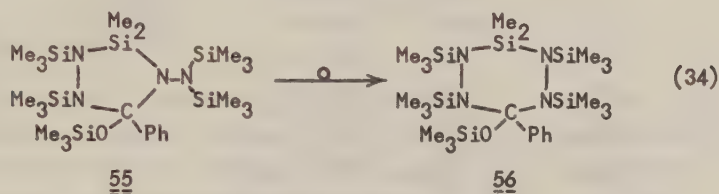


65 entsteht auch gemäß (31) aus $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$, CS_2 und Me_3SiCl ³²⁾. Die Strukturen von 64 und 65 folgen eindeutig aus den $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren (s. Versuchsteil).

Die Umsetzung von 35 mit PhC(=O)Cl führt zu einer Ringverbindung, da der Chloridsubstitution im Sinne von (30) hier offenbar eine Addition an die C=O -Gruppe gemäß (31) folgt (Versuch 58):

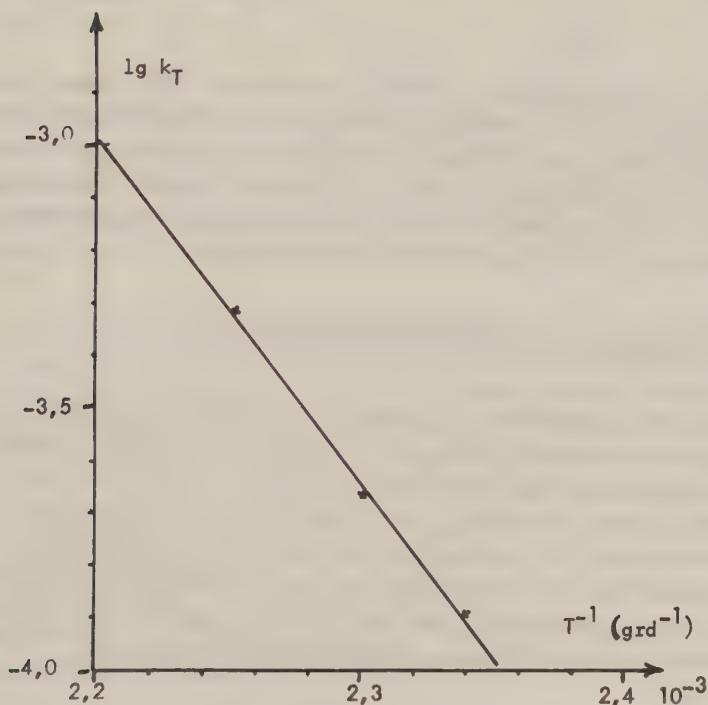


Der Fünfring 55 lagert sich bei hohen Temperaturen nach 1. Ordnung in den Sechsring 56 um (Versuche 68, 69):



Die Aktivierungsparameter für diese Umlagerung sind der Abbildung 4 und der Tabelle 14 zu entnehmen. Die Bildung von 55 auf dem Wege (33) ist demnach kinetisch kontrolliert, während 56 offenbar thermodynamisch stabiler als 55 ist.

Abb.4: Zur Kinetik der Umlagerung (34)

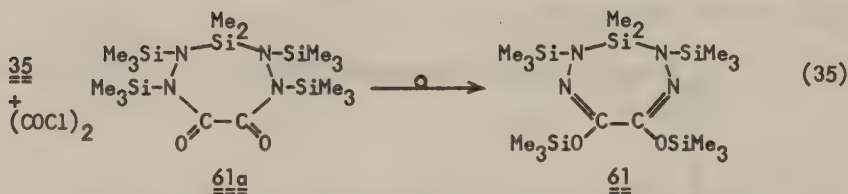


Tab.14: Aktivierungsparameter**der therm. Umlagerung (34)

E_a ***)	29,2	kcal/mol
ΔH^*	28,3	kcal/mol
ΔS^* ***)	- 10,6	cal/mol grd
ΔG^*_{423}	32,8	kcal/mol
ΔG^*_{433}	32,9	kcal/mol
ΔG^*_{453}	33,1	kcal/mol

berechnet nach ³⁷⁾; *)graphisch aus Abb.4

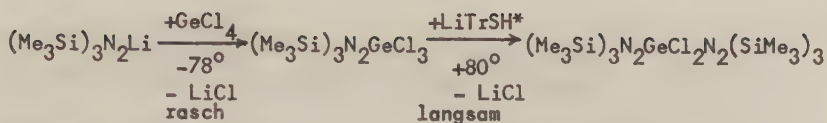
Die Reaktion von 35 mit Oxalylchlorid liefert eine Siebenringverbindung:



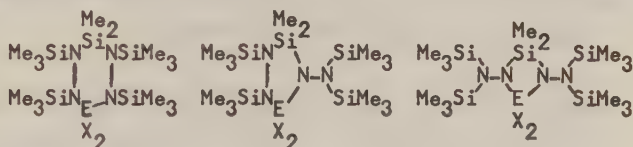
Die drei ¹H-NMR-Signale des Produkts (Verhältnis 3:3:1) lassen sich nur durch die beiden Isomeren 61 und 61a deuten; alle anderen denkbaren Strukturformeln scheiden somit aus. 61 sollte gegenüber 61a bevorzugt sein ³⁵⁾, da die Silylgruppen eher am Sauerstoff sitzen. Das IR-Spektrum liefert erwartungsgemäß zwei miteinander gekoppelte Doppelbindungsschwingungen bei 1600 und 1620 cm⁻¹ (Versuch 63).

2.5.4. Silicium - und Germaniumverbindungen

Wie an einigen Beispielen in Kapitel 1.1.3a demonstriert wurde, reagieren Chlorsilane R₂SiCl₂ (R = Me, Cl) mit (Me₃Si)₃N₂Li gemäß (29a) unter einmaliger Chloridsubstitution nur zu Hydrazinen des Typs (Me₃Si)₃N₂SiR₂Cl, nicht aber nach (29b) unter doppelter Chloridsubstitution zu Verbindungen des Typs (Me₃Si)₃N₂SiR₂N₂(SiMe₃)₃ (s. Reakt. (5) und (6)). Dafür wurden sterische Gründe verantwortlich gemacht. Demgegenüber kann man in GeCl₄ gemäß (29) auch eine doppelte Chloridsubstitution durch das Hydrazid (Me₃Si)₃N₂⁻ erreichen:



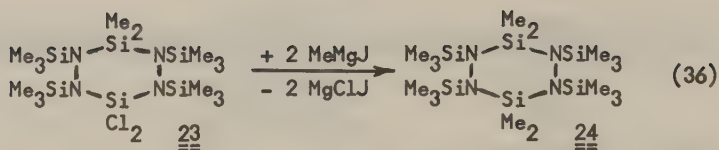
Mittels $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) löst sich nicht nur in Chlor-germanen sondern auch in Chlorsilanen X_2ECl_2 (E = Si, Ge) gemäß (30) ein doppelter Chlorid/Hydrazid-Austausch unter Ringbildung bewerkstelligen (Versuche 53, 54, 55):



E = Si; X = Cl	<u>23</u>	--	--
E = Si; X = Me	<u>24</u>	<u>25</u>	--(<u>24a</u>)
E = Ge; X = Cl	<u>49</u>	--	--

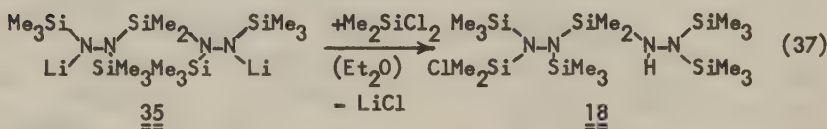
Während man jedoch mit SiCl_4 und GeCl_4 ausschließlich den Sechsring erhält (Fünf- und Vierring unterscheiden sich hier ^1H -NMR-spektroskopisch vom Sechsring), entstehen mit Me_2SiCl_2 in Benzol zwei Isomere - offenbar Sechs- und Fünfring im Verhältnis ca. 1:4 (Vers.53) -, die durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden können.

Ähnlich wie bei den Hydrazinen 22a,b,c (Kapitel 1.1.4b) wäre statt des Sechsrings 24 auch ein Vierring (24a) mit dem ^1H -NMR-Spektrum vereinbar. Beide Isomere mußten sich im ^{14}N -NMR-Spektrum unterscheiden (Sechsring 1 Signal, Vierring 2 Signale). ^{14}N -NMR-Spektren sind aber bei Hydrazinen im allgemeinen wenig aussagekräftig: So zeigen sie für den Sechsring 24 und den Fünfring 25 jeweils nur 1 Signal bei -193 ppm und -260 ppm (in CH_2Cl_2 ; gegen $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (extern); negatives Vorzeichen bedeutet chem. Verschiebung zu höherem Feld gegenüber Standard). Der Strukturvorschlag 24 wird indes durch die Umsetzung der strukturgesicherten Sechsringverbindung 23 mit einem großen Überschuß MeMgJ (Versuch 70) bekräftigt. Diese führt gemäß



zu 24. (Thermische Umwandlungen zwischen 24 und 25 wurden bis 180° nicht beobachtet, sind also auch zwischen 24 und 24a unwahrscheinlich.)

Setzt man $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) mit Me_2SiCl_2 nicht in Benzol, sondern in Ether bei 35° um (Versuch 65), so entsteht keine Ringverbindung, sondern die Kettenverbindung 18:



18 wird auch in der Reaktion (9) gebildet (Kapitel 1.1.3c). In beiden Fällen konnte der Reaktionsmechanismus (insbesondere die Herkunft der Wasserstoffatome) nicht geklärt werden.

2.5.5. Zinn(II) - und Zinn(IV)verbindungen

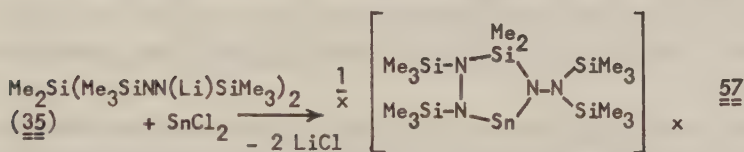
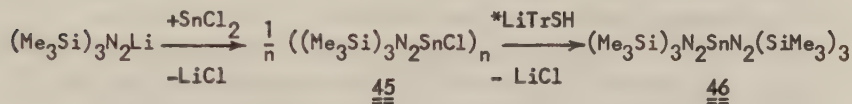
a) Zinn(II)verbindungen

Die Darstellung von Zinn(II)amiden des Typs $\text{Sn}(\text{N} <)_2$ wie z.B. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_2$ ist offenbar ein aktuelles chemisches Anliegen, wie mehrere Veröffentlichungen ^{38; 39; 40} in jüngster Zeit beweisen. Das zweiwertige Zinn sucht dabei durch Assoziation zweier oder mehrerer Moleküle, seine Zähligkeit auf mindestens 3 zu erhöhen: Es bildet Bindungen zum Stickstoff (bzw. Chlor oder auch Kohlenstoff) anderer Moleküle aus. Möglicherweise existieren in einem derartigen Molekülverband auch $\text{Sn}(\text{II})$ - $\text{Sn}(\text{II})$ - Bindungswechselbeziehungen.

Ziel der eigenen Versuche war es, $\text{Sn}(\text{II})$ -Stickstoff-Verbindungen darzustellen, in denen derartige Bindungen möglichst schwach sein sollten, in denen das Zinn also etwa durch große Sperrigkeit der Stickstoff-

liganden zur Zweizähligkeit "gezwungen" wird. Ein Versuch scheint in dieser Hinsicht erfolgreich verlaufen zu sein.

Die beiden Hydrazide $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2^-$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNNSiMe}_3)_2^{2-}$ zeigen eine sehr große Raumerfüllung. Wir erhofften uns daher mit der Darstellung entsprechender Zinn(II)hydrazide, zweizähliges Zinn zu stabilisieren. Folgende Reaktionen wurden beobachtet (Versuche 20; 59):



$n = 2; 3; \dots$ $*\text{LiTrSn} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$
 $x = 1$ (in der Gasphase), 2 (in Lösung);

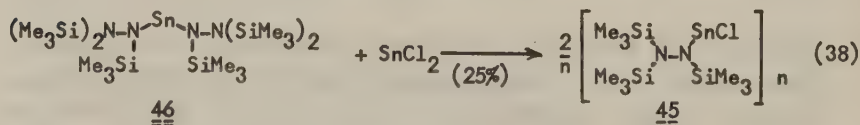
57 erstarrt in orangeroten Kristallen mit schwachen thermochromen Eigenschaften (in der Schmelze über 56° tiefrot, bei tieferen Temperaturen zunehmend orangefarben). Im Massenspektrum findet man das Molekulation M^+ , ein Ion M_2^+ wird nicht beobachtet. Auch der niedere Siedepunkt ($85-95^\circ/\text{HV}$) spricht dafür, daß 57 in der Gasphase monomer vorliegt und damit zweizähliges Zinn enthält. In Lösung dagegen liegt 57 dimer vor, wie kryoskopische Molekulargewichtsmessungen ergaben. Anscheinend reicht hier die sterische Abschirmung des Zinns durch die Silylgruppen nicht aus, um Assoziationen zu verhindern bzw. die Zweizähligkeit des Zinns bei Raumtemperatur zu gewährleisten.

In der Verbindung 46 ist das Zinn durch die Trimethylsilylgruppen besser abgeschirmt als in 57: 46 liegt auch in Lösung monomer vor. Das Molekulargewicht der in Ether, Pentan und Benzol gut löslichen und reaktiv leicht flüchtigen Sn(II)verbindung 46 wurde kryoskopisch zu 598 bestimmt (theor. 612,8). Auch Massenspektren zeigen nur das Monomere, da keine Ionen $m/e > \text{M}^+$ und keine Fragmente gefunden werden, die mehr als ein Sn-Atom enthalten. Auch in der gelben Farbe unterscheidet

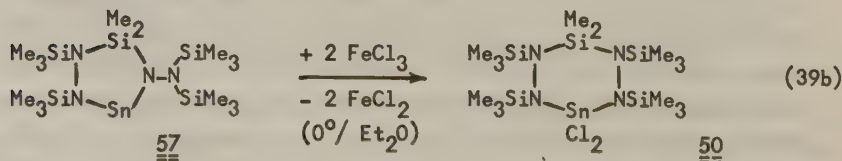
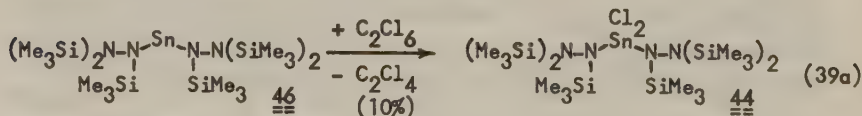
sich 46 von der Ringverbindung 57. Somit stellt 46 neben dem von D. Hänsgegen ⁴⁰⁾ gefundenen Vierring-Molekül $(^t\text{Bu})_2\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{N}-^t\text{Bu})_2\text{Sn}^{\text{II}}$ bisher die einzige $\text{Sn}^{\text{II}}\text{-N}$ -Verbindung dar, die zweizähliges Zinn(II) enthält. Die Messung von Mößbauer-Spektren steht noch aus.

$((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl})_n$ (45) ist in organischen Lösungsmitteln wenig löslich und somit kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen nicht zugänglich. Massenspektren lassen vermuten (Versuch 19), daß 45 sogar in der Gasphase dimer oder trimer vorliegt ($n = 2;3$). Wie das Isotopenmuster verrät, enthalten die Ionen m/e mindestens zwei Zinnatome neben mehreren Chloratomen. Der Sublimationspunkt von 155-160°/HV deutet auf ein Molekulargewicht hin, das dem dimeren $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl})_2$ entspricht. Während sich 45 bei ca. 170° zersetzt, sind die beiden anderen Zinn(II)verbindungen 46 und 57 bis mindestens 190° stabil.

$((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl})_n$ (45) läßt sich nicht nur auf dem Wege (29a) darstellen, sondern auch durch Erhitzen eines Gemenges von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{Sn}$ 46 und SnCl_2 (Versuch 79):



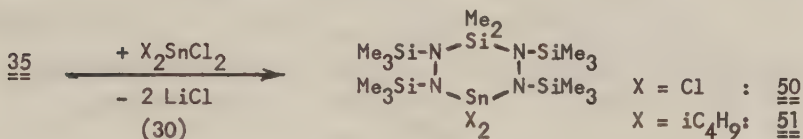
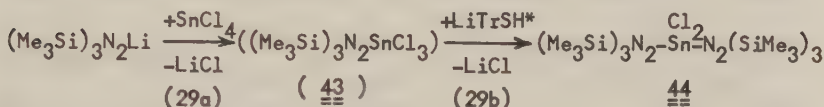
Die kontrollierte Oxidation von $\text{Sn}(\text{II})$ zu $\text{Sn}(\text{IV})$ gelang sowohl bei 46 wie bei 57 durch Umsetzen mit spezifischen Chlorierungsmitteln (Versuche 80; 72):



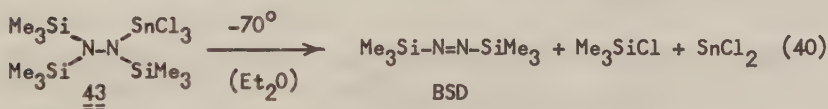
Als bisher nicht isoliertes Nebenprodukt entsteht bei (39b) möglicherweise zunächst das Fünfring-Isomere von 50.

b) Zinn(IV)verbindungen

Analog Ge(IV)- lassen sich auf den Wegen (29) und (30) auch Sn(IV)- Verbindungen darstellen (Versuche 16 bis 18 und 56; 57):



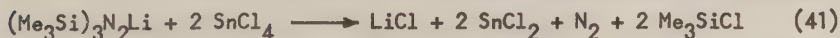
43 läßt sich nur als Zwischenprodukt der Reaktion vermuten. Es ist thermisch so instabil, daß es sich weder isolieren läßt, noch ¹H-NMR-Messungen zugänglich ist. Es zerfällt offenbar im Gegensatz zu dem von M. Veith gemäß (29a) dargestellten ²⁰⁾ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnMe}_3$ (Zersetzung erst bei 200-250°) bereits ab - 70° (Versuche 16 und 18):



SnCl_4 kann mithin ähnlich wie andere Oxidationsmittel $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ zu Bis(trimethylsilyl)diimin oxidieren. (40) ist eine Konkurrenzreaktion zu (29b). Das Verhältnis beider Reaktionen läßt sich durch das Molverhältnis der Edukte $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}/\text{SnCl}_4$ stark variieren. Natürlich greift auch gebildetes $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit in das Reaktionsgeschehen ein, da es sich bereits bei -78° mit SnCl_4 umsetzt ⁴¹⁾:

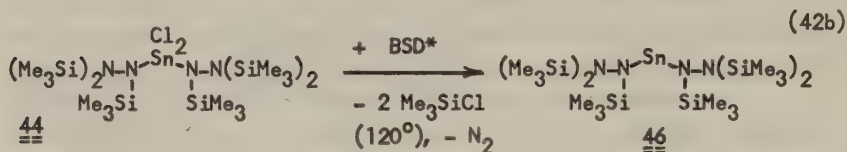
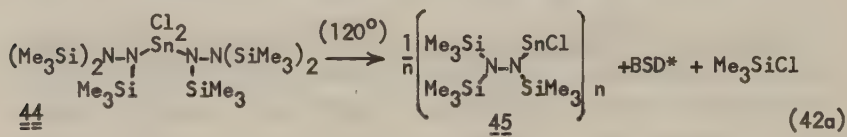


Bei einem Molverhältnis $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}/\text{SnCl}_4$ von 1:2 verläuft der Umsatz folglich über (29a) und (40) nahezu gemäß (Versuch 18):



Wählt man dagegen ein Molverhältnis der Edukte von 2:1 (Versuch 17), so isoliert man etwa 70 % 44.

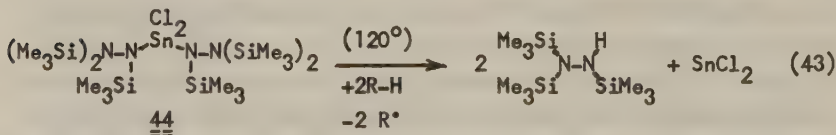
Auch die Kettenverbindung 44 zersetzt sich leicht, während die Ringverbindung 50 thermisch außerordentlich stabil ist. $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ (44) zerfällt ohne Lösungsmittel bei 120° im Vakuum (Versuche 73; 74) hauptsächlich zu 45, 46, BSD und Me_3SiCl :



*BSD = $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$

Die Bildung von 46 geht also auf die Folgereaktion (42b) zurück; hier wird Sn(IV) durch das bei dieser Reaktionstemperatur hochreaktive BSD zu Sn(II) reduziert. Diese Umsetzung, die ihre Parallele in der Reaktion von BSD mit SnCl_4 hat (s.o.), ließ sich als solche bei 100° (also unter der Thermolysetemperatur von 44) mit einem BSD-Überschuß realisieren (Versuch 78).

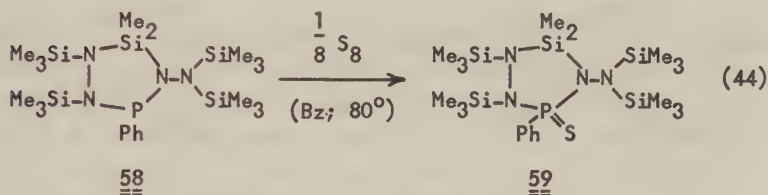
In Lösung erfolgt die Thermolyse von 44 bei 120° im wesentlichen nach einer anderen Bruttogleichung (Versuch 75):



Hier tritt anscheinend eine radikalische Zersetzung der Kettenverbindung 44 ein; nach Zusatz von Radikalstartern, wie Benzoylperoxid (Versuch 76), oder Alkalimetallen (Versuch 77) erfolgt der Zerfall schon bei Raumtemperatur.

2.5.6. Phosphorverbindungen

Aus $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) läßt sich auf dem Wege (30b) die Fünfringverbindung 58 darstellen (Versuch 60). Der dreizählige P(III) dieser Verbindung läßt sich mit Schwefel quantitativ gemäß



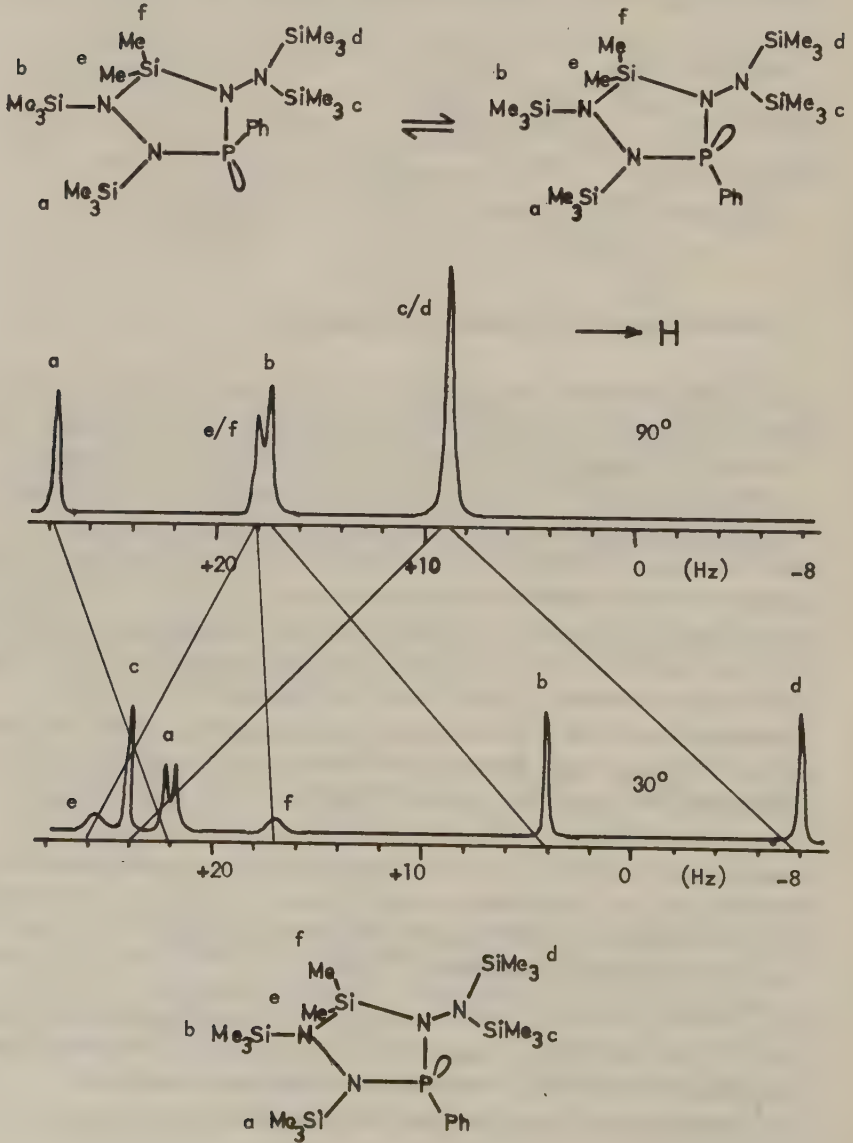
zu vierzähligem P(V) oxidieren (Verbindung 59).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 58 zeigt ein Signal bei 90,2 ppm (in CH_2Cl_2 ; gegen $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ext.})$; positives Vorzeichen bedeutet chem. Verschiebung zu tieferem Feld gegenüber Standard), also im für Hydrazinophosphine erwarteten Bereich 42;43). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Hochtemperaturverhalten (s. Abb. 5), das ebenfalls auf die Koordinationszahl 3 des Phosphors schließen läßt. So liefern die Protonen der beiden Silylgruppen des Bis(trimethylsilyl)amino-Rests (c und d) bei 35° verschiedene Signale ($\delta\nu_0 = 31 \text{ Hz}$ in Toluol), da die Silylgruppen - in Bezug auf das Asymmetriezentrum Phosphor - magnetisch nicht äquivalent sind. Bei Temperaturerhöhung auf 90° tritt am tetraedrischen Phosphor pyramidale Inversion ⁴⁴⁾ ein, wodurch das Asymmetriezentrum verlorengeht. Die beiden Me_3Si -Gruppen c und d sind nunmehr magnetisch äquivalent und zeigen nur noch ein Signal. Auch die beiden Methylgruppen am Silicium-Brückenatom (e und f, laut Abb.5) zeigen bei 30° verschiedene Signale ($\delta\nu_0 = 9 \text{ Hz}$), die bei 90° zusammenfallen. Die Protonen der zu P benachbarten Me_3Si -Gruppe (a, lt. Abb.5) liefern bei 30° ein Dublett mit einer Kopplungskonstante $J_{\text{HCSiNP}^{\text{III}}} = 1,1 \text{ Hz}$ (in der erwarteten Größenordnung ⁴⁵⁾).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der sulfurierten Verbindung 59 zeigt ein Signal bei 71,8 ppm (in CH_2Cl_2 ; gegen ext. H_3PO_4 ; positives Vorzeichen bedeutet chem. Verschiebung zu tieferem Feld gegenüber Standard).

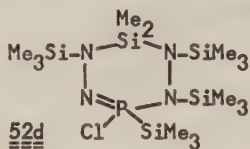
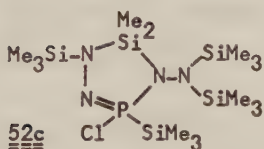
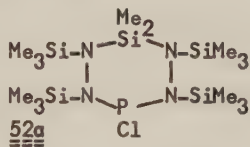
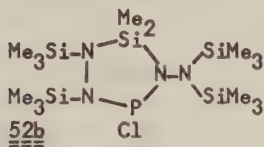
Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man keine Aufspaltung des Protonen-

Abb.5: ^1H -NMR-Spektrum von 58 in Toluol bei verschiedenen Temperaturen



signals der zu P benachbarten Me_3Si -Gruppe (vgl. hierzu auch ⁴⁵). Die Protonen der Methylgruppen der Me_2Si -Brücke liefern im Falle von 59 bei Temperaturen unter -20° zwei Signale ($\delta_\nu = 2,5$ Hz in Toluol). Für die Protonen der beiden Me_3Si -Gruppen des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Rests findet man bei jeder Temperatur zwei Signale, da die Asymmetrie des tetraedrischen Phosphors unverändert bleibt.

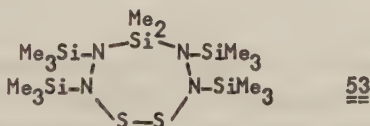
Die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) mit PCl_3 gemäß (30) (Versuch 61) liefert offensichtlich das Gemisch zweier Isomerer 52a und 52b etwa gleicher Konzentration, die bisher nicht voneinander getrennt werden konnten. Beide enthalten P(III) mit der Koordinationszahl 3, wie die beiden ^{31}P -NMR-Signale bei 124 ppm und 164,5 ppm (Verschiebung zu tiefem Feld, s.o.) vermuten lassen ^{42);43)}. Das macht die beiden Strukturvorschläge 52a und 52b wahrscheinlich,



während 52c und 52d wohl ausscheiden. Die ^1H -NMR-Spektren des Gemisches zeigen eine verwirrende Vielzahl von Signalen.

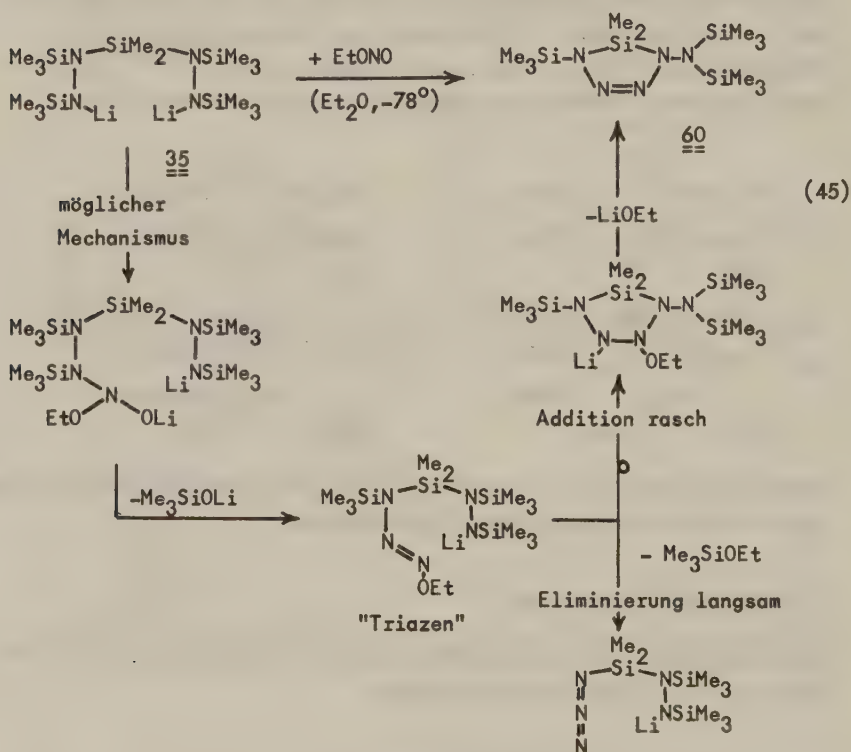
2.5.7. Schwefelverbindungen

Durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) mit S_2Cl_2 gemäß (30) erhält man eine Siebenring-Verbindung:



2.5.8. Stickstoffverbindungen

Ein Ziel dieser Arbeit war es u.a., gemäß (30) weiteren Stickstoff in den Ring einzubauen und somit neuartige silylierte Stickstoffverbindungen zu synthetisieren. Erste Versuche, wie die Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) mit Nitrosylchlorid NOCl oder mit tert. Butyl-N,N-dichloramin ($\text{Me}_3\text{C-NCl}_2$) (s. Kap. 2.4.3.) verliefen enttäuschend negativ. Schließlich erfüllte jedoch die Umsetzung von 35 mit Ethylnitrit (EtONO) unsere Erwartungen (Versuch 64):



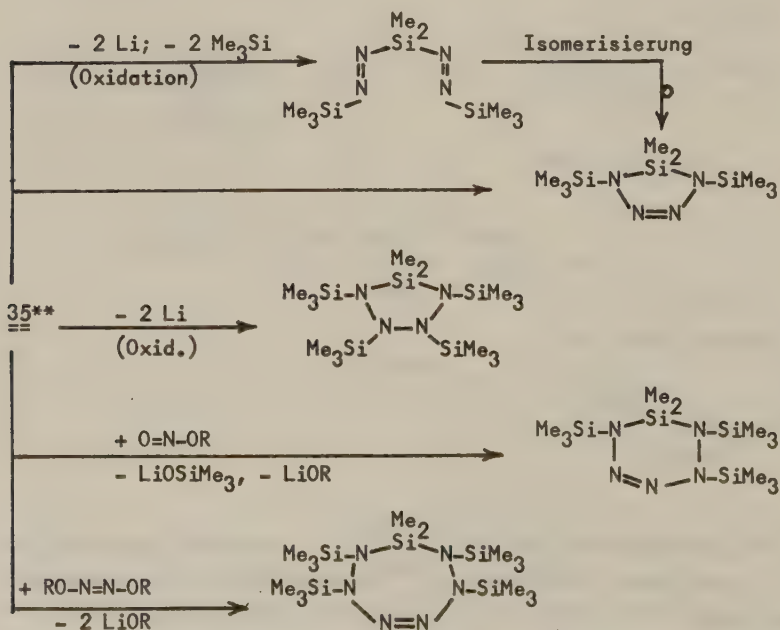
Das Verfahren erinnert an die Darstellung von Organylaziden aus Organylhydrazin und Alkylnitrit ⁴⁶⁾; während dort formal eine "Triazen"-Zwischenstufe unter ROH-Eliminierung in das Organylazid übergeht, addiert im vorliegenden Fall diese Zwischenstufe offenbar

rasch den benachbarten Hydrazidrest, wodurch der Ringschluß erfolgt.

Unseres Wissens ist bisher kein weiteres Derivat des Pentazens N_5H_5 beschrieben ⁴⁷⁾, in dem die Substituenten ausschließlich durch Einfachbindungen an die Polystickstoffkette gebunden sind. Man kennt lediglich N-Amino-tetrazole ⁴⁸⁾ und N-Imino-tetrazole ⁴⁹⁾. Da das cis-Pentaz(2)en 60 strukturell dem cis-Tetraz(2)en 69 nahe verwandt ist, werden die Eigenschaften beider Verbindungen gemeinsam im Kapitel 3.3. beschrieben und einander gegenübergestellt.

3. Darstellung und Eigenschaften neuer Silylderivate des Diazens, Tetrazens und Pentazens sowie der Hyposalpetrigen Säure

Wie einleitend erwähnt, war die Darstellung neuer Silylderivate von Polystickstoffwasserstoffen ein Hauptanliegen meiner Untersuchungen. Ausgehend von silylierten Bis(hydrazido)silanen, deren Synthese in den vorangehenden beiden Hauptkapiteln eingehend besprochen wurde, sollten dabei durch Oxidationsreaktionen Silylpolystickstoffe mit vier- und höhergliederiger Stickstoffkette gewonnen werden. So erhofften wir uns beispielsweise auf den folgenden Wegen eine Umwandlung des Bis(lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazido)-dimethylsilans $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) in ein Silyldiazen, -tetrazen, -tetrazen, -pentazen und -hexazen:



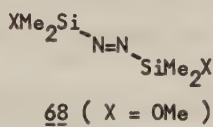
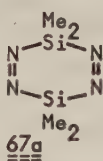
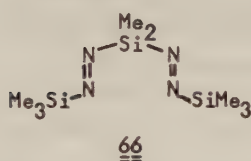
****35** = $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Li})\text{NN}(\text{SiMe}_3)-\text{SiMe}_2-(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{Li})\text{SiMe}_3$

Über die Produktergebnisse der Oxidation von 35 und auch von anderen Hydraziden wird in den nachfolgenden Kapiteln berichtet.

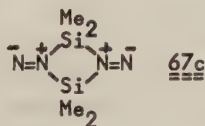
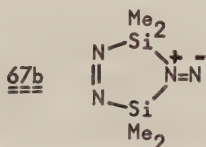
3.1. Silylierte Diazene

3.1.1. Übersicht

Vor einigen Jahren konnte mit Bis(trimethylsilyl)diimin $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ (BSD) erstmals ein vollständig mit Silylgruppen substituiertes Diazen (Diimin) synthetisiert werden¹⁾. Um das Verständnis der Struktur und Reaktivität des "Azosilan"-Systems zu erweitern und zu vertiefen, wurde versucht, einige der isolierten Lithiumhydrazide (s. Kap. 2.2., Verbindungen 34 bis 38) in folgende neue Bis(silyl)diazene zu verwandeln:



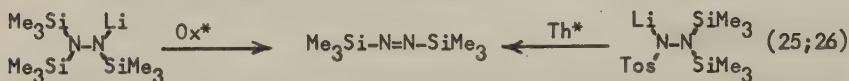
Das "Azosilan" 67 stellt formal das Dimere eines mit den Diazoalkanen $\text{R}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ gruppenverwandten, doch wegen der Doppelbindungsregel wohl zur Polymerisation neigenden Diazosilans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}=\text{N}$ dar, wobei außer 67a natürlich auch folgende Strukturen für ein Dimerisierungsprodukt denkbar sind:



Anhand der Eigenschaften von 66, 67 und 68 sollte u.a. studiert werden, in welcher Weise eine Azogruppe durch eine zweite Azogruppe bzw. einen elektronegativen Rest über ein Siliciumatom hinweg beeinflusst wird.

3.1.2. Darstellung einiger neuer Bis(silyl)diazene

Bis(trimethylsilyl)diimin ist insbesondere auf folgenden zwei Wegen leicht zugänglich^{1;2}:



$\text{Ox}^* = +\text{TosN}_3; -\text{TosN}(\text{Li})\text{SiMe}_3, -\text{N}_2$ ($-78^\circ/\text{Et}_2\text{O}$); $\text{Th}^* = 110^\circ/\text{HV}, -\text{TosLi}$

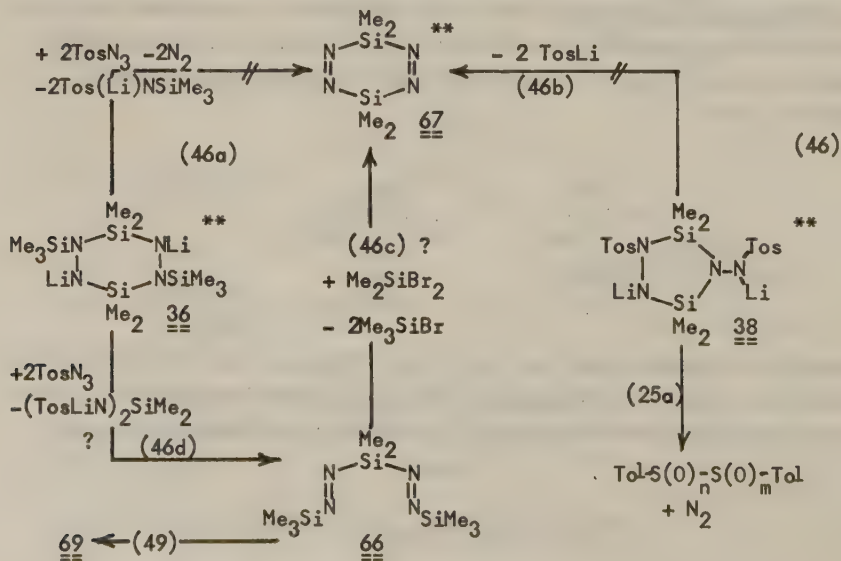
Nach beiden Verfahren wurde nun die Darstellung oben erwähnter Bis(silyl)diazene versucht:

a) Zur Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_2\text{N}=\text{NSiMe}_3$ 66

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ 35 läßt sich durch Tosylazid gemäß Reaktionsgleichung (27) (s. Kapitel 2.4.3.) zu 66 oxidieren. Das wie BSD blaue Azosilan läßt sich aus den im Versuchsteil angegebenen Gründen nicht restlos von anhaftendem $\text{TosN}(\text{Li})\text{SiMe}_3$ befreien (Versuche 81; 82).

b) Zur Darstellung von $(\text{Me}_2\text{SiN}=\text{N})_2$ 67

Die Darstellung von 67 (3,3,6,6-Tetramethyl-dihydro-1,2,4,5,3,6 -tetraza-disilin) scheiterte auf den beiden Wegen (46a) und (46b) (Vers.83a,b;86):



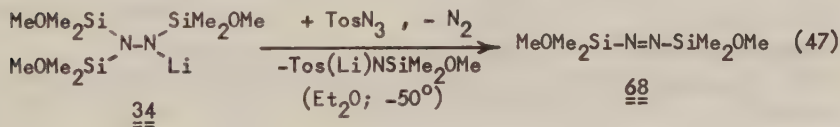
** jeweils eine der möglichen Strukturen

Ein dritter Weg (46c) wurde bisher nicht untersucht. Die Reaktion (46a) führt nach dem anfänglichen Auftreten einer Grünfärbung, wie sie für die Darstellung von Bis(silyl)diimin typisch ist, schließlich zur stark exothermen Zersetzung des Reaktionsgemisches (Versuch 83). Unter den Zersetzungsprodukten findet man in geringer Ausbeute das ringförmige cis-Tetrazen $\underline{69}$ $\text{Me}_3\text{Si}(\text{N}_4\text{SiMe}_2)\text{SiMe}_3$ (ein charakteristisches Thermolyseprodukt des Diazens $\underline{66}$) und $(\text{TosLiN})_2\text{SiMe}_2$; demnach scheint die Umsetzung von $\underline{36}$ mit Tosylazid zumindest zum Teil gemäß (46d) abzu-
laufen.

$(\text{TosN}_2(\text{Li})\text{SiMe}_2)_2$ $\underline{38}$ zersetzt sich bei 70° im Vakuum explosionsartig und liefert neben N_2 typische Zerfallsprodukte des Tosylhydrazins ($p\text{-Tolyl-SO}_2\text{-SO}_2\text{-}n\text{-Tolyl}$); $\underline{38}$ thermolysiert somit gemäß (25a) (Kap. 2.4.1.) (Versuch 86).

c) Zur Darstellung von $\text{MeOMe}_2\text{Si-N=N-SiMe}_2\text{OMe}$ $\underline{68}$

Wie erhofft, reagiert $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ ($\underline{34}$) mit Tosylazid, allerdings im Gegensatz zu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ erst bei -50° :



Dabei gibt sich die Bildung von $\underline{68}$ nur durch eine kurzzeitige Grünfärbung zu erkennen. Die Verbindung zersetzt sich augenblicklich unter stürmischer Stickstoffentwicklung. Es lassen sich nur die für Bis(silyl)diazene typischen Thermolyseprodukte (s. Kap. 3.1.4.) von $\underline{68}$ isolieren (Versuch 84). Die Thermolyse von $\text{Tos}(\text{Li})\text{NN}(\text{SiMe}_2\text{OMe})_2$ $\underline{37}$ verläuft nicht zu $\underline{68}$, sondern gemäß (25a) (Kap.2.4.1.) (Versuch 85).

d) Zur Darstellung weiterer Silyldiazene $\text{XMe}_2\text{Si-N=N-SiMe}_2\text{X}$ (z.B. $\text{X} = \text{Cl}$)

Hierzu konnten bisher nicht die nötigen Ausgangsverbindungen (silylierte Hydrazide) gewonnen werden (s. Kap. 2.2.).

3.1.3. Physikalische Eigenschaften

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3)_2$ (66) konnte bisher aus den Reaktionslösungen bei der Darstellung nicht rein isoliert werden. Es läßt sich durch Filtration bzw. Kristallisation nicht restlos von anhaftendem $\text{Tos}(\text{Li})\text{NSiMe}_3$ befreien und ist nicht wie BSD unzersetzt sublimierbar. 66 sollte, seinem Molekulargewicht von 260,6 entsprechend, erst oberhalb $30^\circ/\text{HV}$ sublimieren (vgl. die Verbindungen 69 und 70), thermolysiert aber bereits ab -30° . Die Lösungen von 66 sind dennoch einzelnen physikalischen Messungen zugänglich; die Daten werden in Tabelle 15 denen von BSD gegenübergestellt:

Tab.15: Physikalische Eigenschaften von $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ u. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}=\text{NSiMe}_3)_2$

	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ ⁵⁰⁾	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_2\text{N}=\text{NSiMe}_3$ (<u>66</u>)
Fp	- 3°	?
Sbp	ab $-50^\circ/\text{HV}$	ber. $30^\circ/\text{HV}$
Zersetzung	ab -30°	ab -30°
Farbe	hellblau	hellblau
UV (cm^{-1}) (ϵ) λ $n_{\text{max}}^{\text{+}\gamma^*}$	12750 (5)	13000 (40)
$^1\text{H-NMR}$ (Hz; iTMS; Pe)	11,3	11,9 12,7
(Flächenverhältn)	--	3 : 1

Zu den besonders markanten Eigenschaften von Bis(silyl)diiminen gehört deren hellblaue Farbe. Die farbgebende, intensitätsschwache Absorption, ein verbotener $n_{\text{+}}\text{-}\gamma^*$ -Übergang liegt bereits im nicht sichtbaren infraroten Spektralbereich. Man "sieht" nur den kurzwelligen Ausläufer der Absorptionsbande ⁵⁰⁾. Ersichtlicherweise liegt das Absorptionsmaximum des $n\text{-}\gamma^*$ -Übergangs für BSD und 66 etwa bei gleicher Wellenzahl. Eine wesentliche Beeinflussung der beiden Azogruppen über das Si-Atom erfolgt mithin nicht.

Die Röntgenstrukturuntersuchung an $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ergab trans-Konfiguration ⁵¹⁾; demgemäß sollten auch die Azogruppen von 66 trans-konfiguriert sein.

Die hypothetische Zwischenstufe $\text{MeOMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{OMe}$ entzog sich bisher allen physikalischen Messungen.

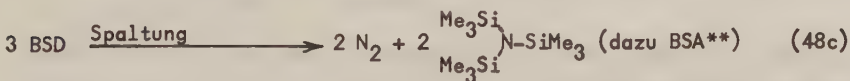
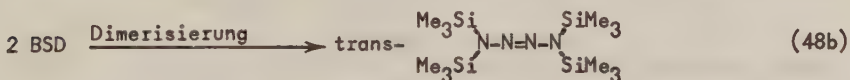
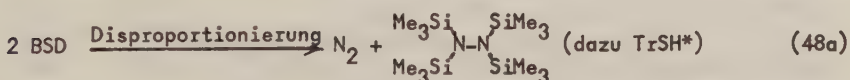
3.1.4. Chemische Eigenschaften

a) Allgemeines zur Reaktivität

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (BSD) ist außergewöhnlich reaktionsfähig und setzt sich mit fast allem Gebotenen um. Diese auffallende Reaktionsbereitschaft des Azosilan-Systems läßt sich aus dem Energieniveauschema folgern⁵⁰): Die für chemische Reaktionen bedeutsamen inneren Molekülorbitale, das oberste besetzte n_+ - und das unterste leere $\pi^*-\text{MO}$, liegen zum Unterschied von den entsprechenden Orbitalen der Azoalkane energetisch sehr hoch bzw. tief. Hieraus ergibt sich zwangsläufig eine besondere Bereitschaft für eine Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen. Auch das multifunktionelle Azosilan 66 ist offenbar sehr reaktiv, seine Reaktionen sind aber bisher schlecht überschaubar, da die Verbindung nicht in Reinsubstanz isoliert werden konnte.

b) Thermolyse von Bis(silyl)diiminen

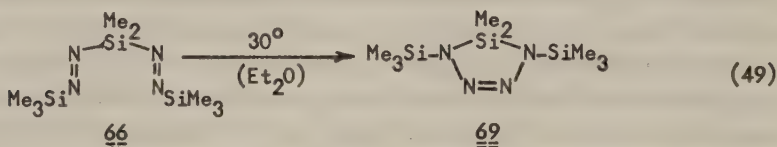
BSD ist zum Unterschied von den Azoalkanen thermisch sehr instabil und zersetzt sich bereits bei -35° unter Verbindungsdisproportionierung, -dimerisierung und -spaltung, wie die folgenden Bruttogleichungen veranschaulichen⁵⁰):



*TrSH = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$; **BSA = $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

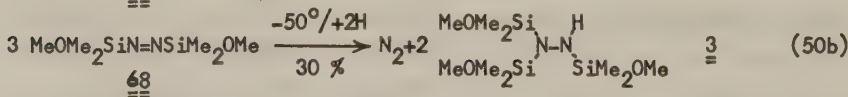
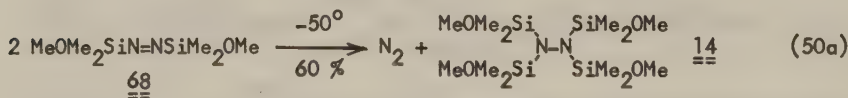
Bei tiefen Temperaturen findet fast ausschließlich die Disproportionierung (48a) statt; die Dimerisierung verläuft demgegenüber bevorzugt bei höheren Temperaturen oder in Anwesenheit von Lewis-Säuren (wie z.B. SiF_4)⁵²).

Im Zusammenhang mit der Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}=\text{NSiMe}_3)_2$ (66) stellt sich die Frage, ob die Zersetzung intra- oder intermolekular erfolgt. Tatsächlich entspricht das einzige bisher identifizierbare Thermolyseprodukt von 66 einer innermolekularen Umlagerung; man erhält in relativ hoher Ausbeute (ca. 20 % bei 30°) ein siliciumverbrücktes cis-Tetrazen (Versuch 87):

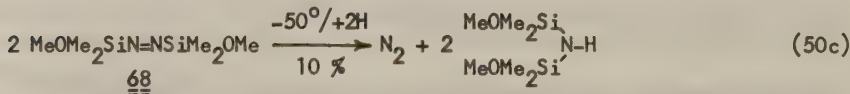


Dieses Silyltetrazen 69 war für uns hinsichtlich seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften von außerordentlichem Interesse; es wird in Kapitel 3.3.3. bzw. 3.3.4. zusammen mit Silylpentazen $\text{Me}_2\text{SiN}_5(\text{SiMe}_3)_3$ 60, das analog gebaut ist, eingehend behandelt.

$\text{MeOMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{OMe}$ (68) ist thermolabiler als BSD (Zersetzung ab -30°) und zersetzt sich schon bei -50° . Es überrascht daher nicht, daß man keine Dimerisierung (zu $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_2\text{OMe})_2$), sondern Disproportionierung beobachtet (Versuch 84):



In geringerem Maße findet man auch Produkte, die auf eine Spaltungsreaktion schließen lassen:

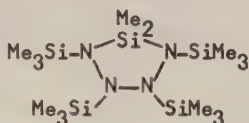


Die für die Reaktionen (50b,c) benötigten Wasserstoffatome entstammen den Reaktanden bzw. dem Lösungsmittel. Die durch Wasserstoffentzug geschädigten Reaktionsteilnehmer reagieren zu nicht näher untersuchten Folgeprodukten ab. Das Ansteigen der Thermolabilität beim Übergang von BSD zu 68 läßt vermuten, daß elektronegative Gruppen am Silicium die

Stabilität von $\geq\text{Si}=\text{N}=\text{Si}\leq$ herabsetzen. Verbindungen wie $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiCl}_3$ oder $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{Si}(\text{OMe})_3$ sind demnach extrem instabil.

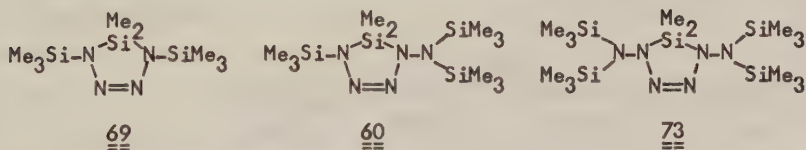
3.2. Silylierte Tetrazane

Silylderivate des Tetrazans N_4H_6 sind bisher unbekannt. Bei der Oxidation von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) mit J_2 , JCl , Me_3CNCI_2 oder CuCl/O_2 gemäß (28) (Kapitel 2.4.3.) scheint ein cyclisches Silyltetrazan



als reaktive Zwischenstufe aufzutreten, die bereits bei -78° wieder zerfällt.

3.3. Silylierte Tetrazene, Pentazene und Hexazene



3.3.1. Allgemeines

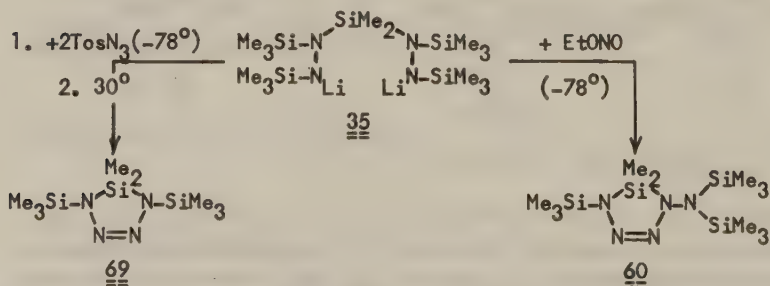
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die erstmalige Synthese eines cis-konfigurierten Silyltetrazens (69), sowie eines Silylpentazens (60). Darstellungsversuche zu einem Silylhexazen (73) scheiterten bisher. 69 stellt ein Konfigurationsisomeres zu dem schon länger bekannten trans-Silyltetrazen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁵³ dar. Das Silylpentazen 60 ist unseres Wissens das erste Derivat des Pentazens N_5H_5 , in dem die Substituenten ausschließlich durch Einfachbindungen an die Polystickstoffkette gebunden sind.

Nach bisherigen Erfahrungen ⁵⁰⁾ unterscheiden sich Stickstoffwasserstoffe N_xH_y (NH_3 , N_2H_2 , N_2H_4 , HN_3 und $trans-N_4H_4$) in ihren Eigenschaften nicht prinzipiell, sondern nur graduell von den entsprechenden Silylderivaten $N_x(SiR_3)_y$. Somit sind auch die thermostabilen Verbindungen 69 und 60 als Modells-substanzen für die noch unbekannten, sicher thermolabilen Stickstoffwasserstoffe $cis-N_4H_4$ und $cis-N_5H_5$ zu sehen.

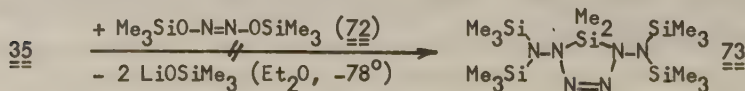
Durch quantitative Protolyse konnte im Jahre 1975 das 1970 erstmals gewonnene $(Me_3Si)_2N=N=N(SiMe_3)_2$ in den neuen Stickstoffwasserstoff $trans-N_4H_4$ verwandelt werden ⁵⁴⁾. Entsprechende Protolyseversuche an 69 und 60 führten - wie weiter unten ausgeführt wird - wohl über $H_2N=N=N-NH_2$ bzw. $H_2N=N=N(H)-NH_2$ zu Folgeprodukten des cis -Tetrazens bzw. cis -Pentazens.

3.3.2. Darstellung

Die Darstellung der Verbindungen 60 und 69 gelang, wie beschrieben (s. Kapitel 2.5.8. bzw. 3.1.2a/3.1.4b), durch Umsetzen von $Me_2Si(Me_3SiNN(Li)SiMe_3)_2$ (35) mit Tosylazid bzw. Ethylnitrit (Versuche 64, 81 und 87):



Die Reaktion von 35 mit dem zweifachen Trimethylsilylester der Hyposalpetrigen Säure $Me_3SiO-N=N-OSiMe_3$ (72), über dessen Darstellung im Kapitel 3.4. berichtet wird, lieferte nicht das erhoffte silylierte Hexazen 73 oder ein Isomeres (Versuch 98):



3.3.3. Physikalische Eigenschaften

In Tabelle 16 sind einige physikalische Eigenschaften von 60 und 69 zusammen mit entsprechenden Daten von trans-(Me₃Si)₂N=N=N-N(SiMe₃)₂⁵³⁾ wiedergegeben:

Tab.16: Physikalische Eigenschaften einiger silylierter Tetrazene und Pentazene

	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{SiN} \quad \text{NSiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{SiN} \quad \text{NSiMe}_3 \end{array}$
Fp	46°	56)	88-89°	39-41°
Sbp	70°/HV		42-46°/HV	64-66°/HV
UV λ _{max} (CH ₂ Cl ₂) nm	---		250,7 (6000)	262,0 (5100)
λ _{max} (C ₆ H ₁₄) nm	293 (5820)		245,6 (5900)	257,4 (4300)
IE _v * (eV)	7,37		7,97	7,65
IR ν _{N=N} (cm ⁻¹)	ia.		1426	1422
Ra ν _{N=N} (cm ⁻¹)	1444(p)		1428(p)	1428(p)
¹ H-NMR: Hz; iTMS; Lm.				
(Flächenverhältn.) Bz	16,7		14,7(3); 8,4(1)	12,3(6); 14,2(3)
				13,0(2)
Et ₂ O	12,3		15,4(3); 16,4(1)	8,7(6); 14,3(3)
				18,6(2)

*IE_v: erste vertikale Ionisierungsenergie ⁵⁵⁾(photoelektronenspekt.)

Über die Massenspektren der drei Verbindungen wird im Anhang berichtet. Photoelektronenspektren wurden von J. Kroner gemessen und beschrieben ⁵⁵⁾. ¹⁴N-NMR-Spektren wurden nur von (Me₃Si)₂N=N=NN(SiMe₃)₂⁴⁾ erhalten. Während die Konstitution von trans-(Me₃Si)₂N=N=N-N(SiMe₃)₂ durch eine Röntgenstruktur-Analyse geklärt ist ⁵⁶⁾, stehen derartige Untersuchungen für 60 und 69 noch aus.

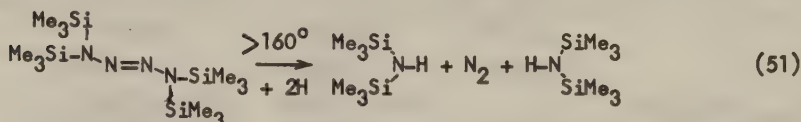
Wie bei Organyltetrazenen R₄N₄⁵⁷⁾ beobachtet man bei den vorliegenden Silylderivaten des Tetrazens bzw. Pentazens in den UV-Spektren nahe bei 280 nm einen n-π*-Übergang mittlerer Intensität. Bezieht man das UV-Spektrum von trans-konfiguriertem Tris(trimethylsilyl)tetrazen (Me₃Si)₃N₄H (λ_{max} (C₆H₁₄) = 282 nm (1000) ¹¹⁾) in die Betrachtung mit

ein, so läßt sich für Silyltetrazene folgende Regel ableiten: Der Übergang von trans- zu cis-Tetrazenen bewirkt eine hypsochrome Bandenverschiebung von 35-40 nm, die Einführung einer (weiteren) Me₃Si-Gruppe eine bathochrome Verschiebung um etwa 10 nm.

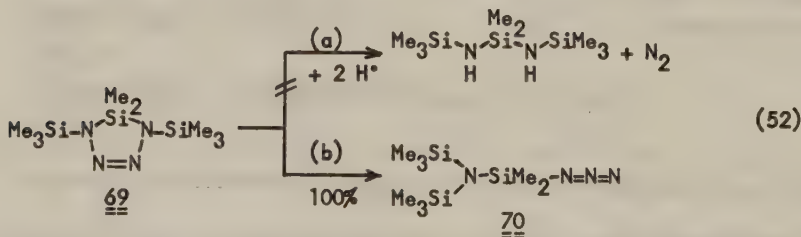
3.3.4. Chemische Eigenschaften

a) Thermolyse

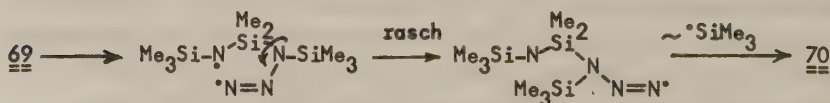
trans-(Me₃Si)₄N₄ zersetzt sich sehr langsam oberhalb 160°, hauptsächlich gemäß (53):



Diese Radikalreaktion wird über eine Spaltung der beiden N-N-Einfachbindungen eingeleitet (→ 2 (Me₃Si)₂N• + N₂). Das Tetrazen 69 mit cis-konfigurierter Azogruppe thermolysiert demgegenüber nicht gemäß (52a), sondern ausschließlich auf dem Wege (52b) (Versuche 88, 89):



Die notwendige Umlagerung der Me₃Si-Gruppe erfolgt dabei intramolekular, wie man aus der 1. Ordnung der Reaktion (s. Abb 6 und Tabelle 17) schließen kann. Möglicherweise wird der Zerfall durch den Bruch einer N-N-Einfachbindung eingeleitet:

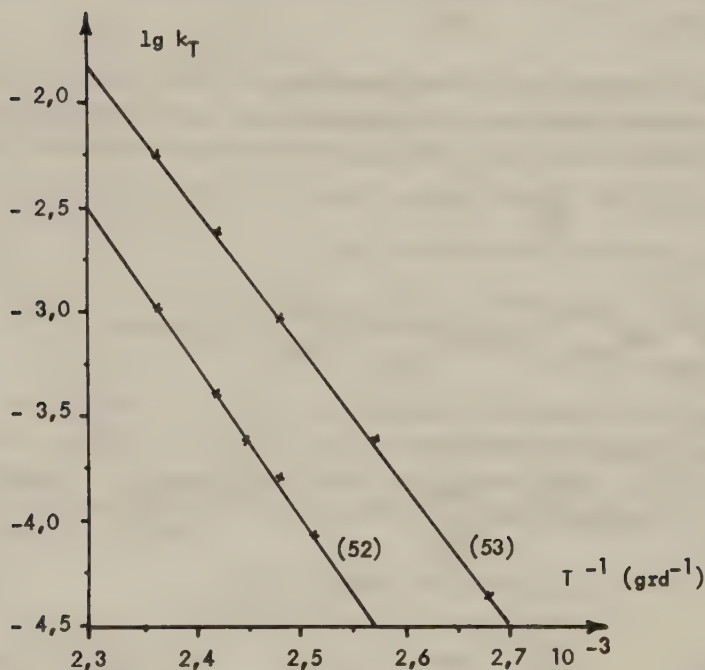


(Die Umlagerung der Me₃Si-Gruppe erfolgt rascher als eine denkbare N₂-Abspaltung!)

Abb.6: Zur Kinetik der Thermolysen von 60 und 69

Reaktion (52): 69 → 70 (Versuch 89)

Reaktion (53): 60 → 71 (Versuch 91)



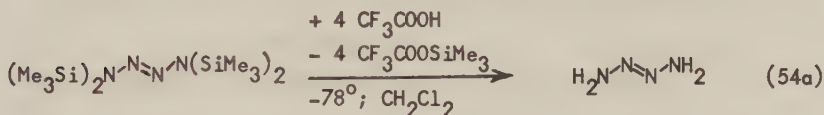
Tab.17: Aktivierungsparameter der Reaktionen (52) und (53) **)

	Reaktion (52)	Reaktion (53)
	<u>69</u> → <u>70</u>	<u>60</u> → <u>71</u>
ΔH^* kcal/mol	32,9	29,6
ΔS^* cal/mol grd	4,8	0,5
ΔG_{388}^* kcal/mol	31,0	29,4
ΔG_{408}^* kcal/mol	30,9	29,4
ΔG_{438}^* kcal/mol	30,8	29,4

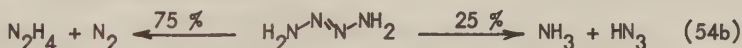
**) berechnet nach ³⁷⁾ aus den Achsenabschnitten und Steigungsfaktoren der Abbildung 6.

b) Hydrolyse

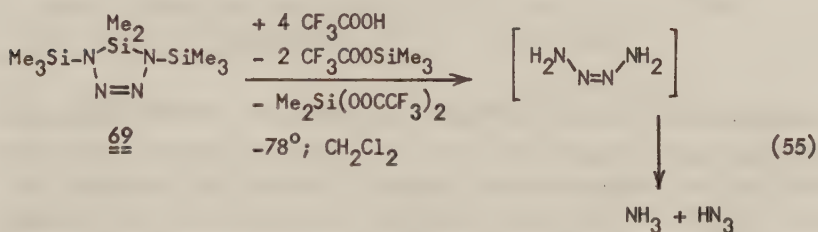
Die quantitative Protolyse von $\text{trans}-(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ läßt sich zur Synthese von $\text{trans-N}_4\text{H}_4$, einem neuen Stickstoffwasserstoff, nutzen⁵⁴⁾:



Das gebildete, unzersetzt sublimierbare, feste trans -Tetrazen zersetzt sich thermisch ab etwa 0° auf zwei Wegen:



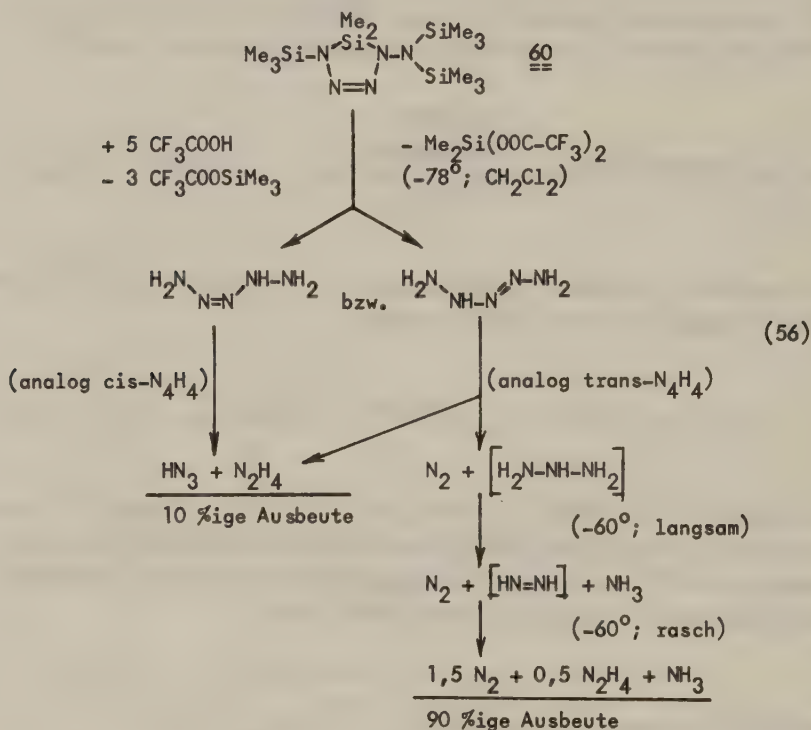
Wesentlich thermolabiler als trans - ist offenbar cis -Tetrazen⁵⁹⁾, denn die Protolyse von 69 mit Trifluoressigsäure in Methylenchlorid führt selbst bei -78° nur zu den Thermolyseprodukten eines sich intermediär wohl bildenden cis -Tetrazens (Versuche 93, 94):



Zersetzt man 69 bei -30° in Methanol (Versuch 92), so entstehen als Zerfalls- bzw. Isomerisierungsprodukte etwa je 40 % NH_3 und HN_3 sowie je 60 % N_2 und N_2H_4 . Ein ähnliches Ergebnis liefert die Methanolyse von $\text{trans}-(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ ⁶⁸⁾.

Die quantitative Protolyse von 60 mit Trifluoressigsäure in Methylenchlorid bei -78° (Versuch 95) führt möglicherweise primär zu dem noch unbekannten Pentazen N_5H_5 , das jedoch - laut Reaktionsergebnis -

augenblicklich Stickstoff abspaltet bzw. durch Umlagerung zu Hydraziniumazid zerfällt:



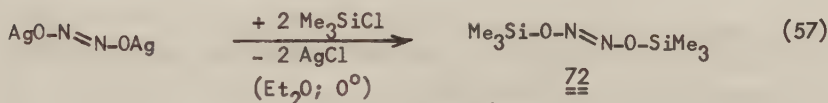
Erhöht man nach der bei -78° beendeten Reaktion (N_2 -Entwicklung abgeschlossen) die Temperatur auf -60° , so beobachtet man weitere N_2 -Entwicklung, die jetzt allerdings langsamer erfolgt. Möglicherweise zerfällt N_5H_5 (zu 90 %) analog trans- N_4H_4 unter N_2 -Abspaltung zu Triazan N_3H_5 , welches bei -78° noch stabil sein und dann bei ca. -60° unter NH_3 -Entwicklung in das instabile Diimin N_2H_2 übergehen könnte.

3.4. Bis(trimethylsilyl)hyponitrit

Die Absicht, durch die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) mit Estern der Hyposalpetrigen Säure (HON)₂ ein cyclisches Silylhexazen wie z.B. 73 (s. Kapitel 3.3.2) darzustellen, veranlaßte uns zur Synthese des Bis(trimethylsilyl)hyponitrits $\text{Me}_3\text{SiON}=\text{NOSiMe}_3$.

3.4.1. Darstellung

Bisher wurden wenige Organylester ⁶⁰⁾ sowie die Triphenylstannyl- und Triphenylplumbylester ⁶¹⁾ der Hyposalpetrigen Säure dargestellt. Nach einem ähnlichen Verfahren gelang uns die Synthese des Trimethylsilylesters aus dem Silberhyponitrit (Versuch 96):



3.4.2. Eigenschaften

Es scheint vorteilhaft, die bisher bekannten physikalischen und chemischen Eigenschaften von 72 zum Vergleich denen des homologen $\text{trans}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁵³⁾ gegenüberzustellen:

Tab.18: Physikalische Eigenschaften von 72 und $\text{trans}-(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$

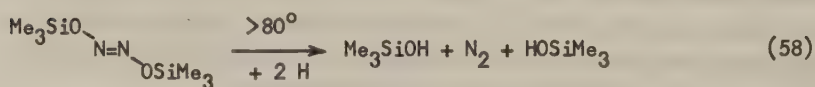
	$\text{Me}_3\text{SiON}=\text{NOSiMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}=\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$
Molekulargewicht	206,4*	348,8
Fp	32°	46° 56)
Sp	35°/HV	70°/HV
IR $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ (cm ⁻¹)**	ia.	ia.
Ra $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ (cm ⁻¹)		1444 (p)
UV λ_{max} (C ₆ H ₁₄) nm (ε)	259 (1100)	293 (5820)
¹ H-NMR: Hz; iTMS; in Bz	9,8	16,7
	in Et ₂ O	12,3
¹⁴ N-NMR: ppm; in CCl ₄ ;***	72	45 (=N-); -246 (>N-) 4)

*Massenspektrum s. im Versuchsteil (Vers. 96); **IR im Anhang

***s. Anmerkung auf S. 47

Die trans-Struktur von 72 folgt -nach den bisherigen Kenntnissen- insbesondere aus dem Fehlen einer N=N-Valenzschwingung im IR-Spektrum, aus der Ähnlichkeit mit trans-(Me₃Si)₄N₄ (s.u. und Tab.18) und verständlicherweise aus dem Syntheseweg (ausgehend von trans-AgONNOAg).

Me₃SiO-N=N-OSiMe₃ (72) thermolysiert langsam ab 80° (Versuch 97) ähnlich wie trans-(Me₃Si)₂N-N=N-N(SiMe₃)₂ (s. Reaktion (51), Kapitel 3.3.4) in einer Radikalreaktion, die offenbar durch den Bruch der O-N -Bindungen eingeleitet wird:

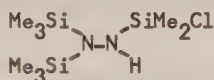


Das entstehende Trimethylsilanol Me₃SiOH kondensiert zum Teil gemäß $2 \text{ Me}_3\text{SiOH} \longrightarrow \text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3 + \text{H}_2\text{O}$, während Me₃SiOOSiMe₃ nicht auftritt. In diesem Thermolysetyp ähnelt der Trimethylsilylester auch den Organylestern ⁶⁰⁾ der Hyposalpetrigen Säure.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

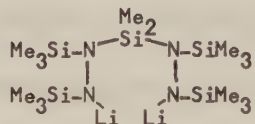
a) Silylierte Hydrazide

Nach drei verschiedenen Verfahren (A, B, C; vgl. Kap.1.1.) wurden etwa 30 Bis(hydrazino)silane mit dem charakteristischen Atomgerüst -N-N-Si-N-N- bzw. siliciumfunktionelle Silylhydrazine mit dem typischen Atomgerüst -N-N-Si-X dargestellt. Nur einige dieser Verbindungen ließen sich wegen ihres bifunktionellen Verhaltens in die Lithiumsalze umwandeln, die für weitere Umsetzungen benötigt wurden (s. unten). So zerfällt beispielsweise die Verbindung



beim Versuch ihrer Überführung in ein Lithiumsalz unter LiCl-Abspaltung.

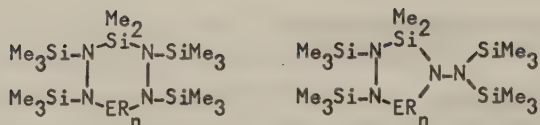
Unter den dargestellten Lithiumhydraziden (s. Kap. 2.2.) erwies sich insbesondere das Bis(lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazido)dimethylsilan



wegen seiner guten Handhabbarkeit und seiner Bifunktionalität als chemisch vielseitig einsetzbare und deshalb sehr wertvolle Substanz. Ausgehend von diesem Hydrazid wurden zahlreiche neue "anorganische Heterocyclen", u.a. auch neuartige ringförmige Polystickstoffverbindungen synthetisiert.

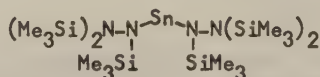
b) "Anorganische Heterocyclen"

Durch Umsetzungen der Dilithiumverbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ mit Elementchloriden R_nECl_2 wurden zahlreiche neue Heterocyclen des Typs



mit E = B(III), C(IV), Si(IV), Ge(IV), Sn(II) und Sn(IV), N(III), P(III), P(V) und S(I) gewonnen (Kap. 2.4. und 2.5.).

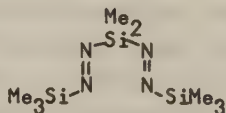
Parallel zu diesen Umsetzungen untersuchten wir auch Reaktionen von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$, einer schon längere Zeit bekannten Verbindung, mit Elementchloriden R_nECl_2 . Hier gelang u.a. die Synthese folgender Substanz mit zweizähligem Zinn:



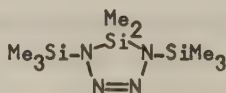
Offenbar sind Tris(trimethylsilyl)hydrazyl-Gruppen geeignete Reste, um reaktive Zentren sterisch abzuschirmen.

c) Silylierte Polystickstoffwasserstoffe (Kapitel 3)

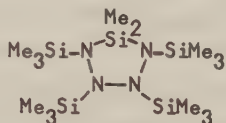
Durch Oxidation des Dilithiumsalzes $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ z.B. mit Tosylazid konnte mit



erstmalig ein Silyl-bis(diimin) dargestellt werden. Es thermolysiert in bis zu 20 %iger Ausbeute zu einem cyclischen Silyltetrazen mit cis-konfigurierter Azogruppe:

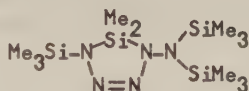


Wählt man andere Oxidationsmittel, wie z.B. Jod, so bildet sich aus dem Dilithiumsalz $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ möglicherweise über folgendes Silyltetrazan als Zwischenstufe



Stickstoff und das Bis(amino)silan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

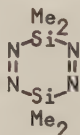
Setzt man schließlich $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ mit Ethylnitrit um, so läßt sich Lithium durch Stickstoff substituieren; man gewinnt ein cyclisches Silylpentazen:



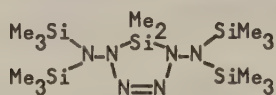
Es ist das erste bisher bekannte Derivat des Pentazens N_5H_5 .

Die Thermolyse und Hydrolyse des cyclischen Silyltetrazens sowie -pentazens wurden eingehend untersucht. Durch Protolyse bei tiefer Temperatur läßt sich offenbar $\text{cis-H}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ bzw. $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{NH}_2$ als thermolabile, augenblicklich zerfallende Verbindung in Freiheit setzen. Als Zersetzungsprodukte wurden im ersten Fall Ammoniumazid, im zweiten Fall Hydraziniumazid, Ammoniak, Hydrazin und Stickstoff aufgefunden.

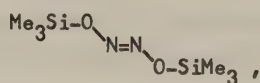
Nicht gelungen ist die angestrebte Synthese eines zu den Diazoalkanen gruppenverwandten, wohl dimeren "Diazosilans":



Auch unsere Versuche zur Darstellung eines Silylhexazens



waren bisher nicht erfolgreich. Zwar gelang die Synthese der für die Silylhexazen - Darstellung vorgesehenen Vorstufe, Bis(trimethylsilyl)-hyponitrit



doch der Umsatz dieses Esters mit dem Dilithiumsalz $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ führte nicht zum gewünschten Silylhexazen.

C) Experimenteller Teil

1. Analysen-, Meß- und Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in einer Hochvakuumapparatur aus Glas durchgeführt. Angeschlossen an diese Apparatur war eine modifizierte Töpler-Pumpe zur quantitativen Bestimmung von Gasen. Stickstoff als Schutzgas wurde zur Entfernung von Restsauerstoff über einen geheizten Kupfer-Katalysator und anschließend zur Trocknung durch mit Calciumchlorid, Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat beschickte Türme geleitet.

Ether, Pentan, Benzol, Toluol und Tetralin wurden mit Molekularsieb getrocknet und danach über Natriumdraht aufbewahrt. Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff wurden über P_2O_5 am Rückfluß gehalten und dann abdestilliert.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Die Messung des Alkalimetallgehaltes von Hydraziden erfolgte durch acidimetrische Titration der in Wasser zerstörten Substanzen gegen Methylrot als Indikator. Chlorid wurde nach Volhard und Zinn(II) jodometrisch ermittelt. Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch in einer Beckmann-Apparatur oder massenspektrometrisch.

Folgende Geräte standen zur Verfügung:

Kernresonanzspektrometer: Varian A 60; A 100 **)

Massenspektrometer: Varian CH 7

Perkin-Elmer-Spektrometer IR 21 und Perkin-Elmer Infracord 137

UV-Spektrometer: Leitz-Unicam

Raman-Gerät Coderg PH 1 mit Krypton-Laser als Lichtquelle

**) 1H -NMR-Spektren wurden meist im 50 Hz-Bereich mit TMS als int. Standard gemessen. Positive Vorzeichen bedeuten eine Verschiebung zu tieferem Feld relativ gegen TMS. Wir fanden in der Regel, daß die chemische Verschiebung in Ether etwa der in THF, CH_2Cl_2 , CCl_4 und Pentan entspricht, die in Benzol dagegen der in Toluol und Tetralin. Flächenintegrale werden -normiert auf die kleinsten ganzzahligen Verhältnisse- meist hinter den chemischen Verschiebungen in Klammern angegeben.

2. Ausgangsverbindungen

a) Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt:

Trimethoxychlorsilan⁶⁹⁾, Methoxydimethylchlorsilan⁶⁹⁾, wasserfreies Hydrazin²⁷⁾, Tris(trimethylsilyl)hydrazin⁴¹⁾, Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid⁴¹⁾, Bis(trimethylsilyl)diimin⁴¹⁾, Bis(trimethylsilyl)hydrazin⁴¹⁾, Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid¹⁴⁾, Tosylhydrazin⁷⁰⁾, 1-Trimethylsilyl-tosylhydrazin¹⁴⁾, Bis(trimethylsilyl)amin⁷¹⁾, Lithium-bis(trimethylsilyl)amid²⁴⁾, Tosylazid⁷⁷⁾, tert. Butyldichloramin⁷²⁾, Lithiummethyl⁷³⁾, Natriumhyponitrit⁷⁴⁾, Silberhyponitrit⁷⁵⁾, wasserfreies Zinn(II)chlorid⁷⁸⁾.

b) Zur Verfügung standen:

Trimethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Hydrazinhydrat, 1,6 m Lithiumbutyllösung in nHexan, Lithium-tert.butyl, Tetrachlorsilan, -german und -stannan, Di(iso-butyl)dichlorstannan, Triäthylamin, Tosylchlorid, Phenylbordichlorid, Phenylphosphordichlorid, Phosphor-trichlorid, Ethylnitrit, Hexachloräthan, Oxalylchlorid, Dischwefeldichlorid, Borsäuretrimethylester, Jodchlorid, Trifluoressigsäure und weitere Handelspräparate.

3. Beschreibung der Versuche

Versuche 1 - 4: Umsetzung von Hydrazin mit Chlorsilanen

Bei der Umsetzung von 12x mmol Hydrazin mit 8x mmol Chlorsilan (bzw. 9x mmol Chlorsilan) in Ether entstehen die entsprechenden Bis(silyl)hydrazine (bzw. Tris(silyl)hydrazine), die durch Destillation aus dem Filtrat gewonnen werden. Bei den Versuchen 1 bzw. 2 erhält man jeweils ein fast äquimolares Gemisch aus s-Bis(silyl)hydrazin (1a und 2a) und α-Bis(silyl)hydrazin (1b und 2b).

Vers.	Produkt	Nr.	Sp°C/HV	Ausb. %	Dichte	Chlorsilan
1	(MeOMe ₂ Si) ₂ N ₂ H ₂	<u>1a, b</u>	26-27	16	0,93	MeOMe ₂ SiCl
2	(MeOMe ₂ Si) ₃ N ₂ H	<u>3</u>	46-50	44	0,99	MeOMe ₂ SiCl
3	((MeO) ₃ Si) ₂ N ₂ H ₂	<u>2a, b</u>	56-60	19	1,14	(MeO) ₃ SiCl
4	((MeO) ₃ Si) ₃ N ₂ H	<u>4</u>	80-85	62	1,16	(MeO) ₃ SiCl

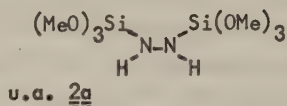
Nr.	Summenformel	M		C	H	N
<u>1a, b</u>	C ₆ H ₂₀ N ₂ Si ₂ O ₂	208,4	ber.	34,58	9,67	13,44
			gef.	34,04	9,78	13,39
<u>2a, b</u>	C ₆ H ₂₀ N ₂ Si ₂ O ₆	272,4	ber.	26,46	7,40	10,28
			gef.	26,45	7,17	9,78
<u>3</u>	C ₉ H ₂₈ N ₂ Si ₃ O ₃	296,6	ber.	36,45	9,51	9,44
			gef.	36,59	9,14	9,44
<u>4</u>	C ₉ H ₂₈ N ₂ Si ₃ O ₉	392,6	ber.	27,54	7,19	7,13
			gef.	26,98	7,25	7,64

¹H-NMR: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in CCl₄

<u>1a</u>	1,4(2)	198,5(1)		
<u>1b</u>	7,1(2)	199 (1)		
<u>2a</u>		214		
<u>2b</u>		214,5		
<u>3</u>	8,9(2)	4,7(1)	198(0,5)	199(1)
<u>4</u>	216(2)	214(1)		

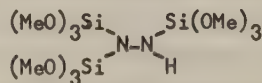
70 eV - Massenspektrum von $((\text{MeO})_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ 2a, b

m/e	%	mögliche Zuordnung
272	12,2	$((\text{MeO})_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$
257	0,7	(M - Me)
240	23,4	(M - MeOH)
226	18,2	(M - Me ₂ O)
196	9,4	$(\text{MeO})_3\text{SiN}_2\text{H}_2\text{SiOH}$
150	79,5	$(\text{MeO})_3\text{SiN}_2\text{H}$
136	21,3	$(\text{MeO})_2\text{SiN}_2\text{OH}_2$
121	100,0	$(\text{MeO})_3\text{Si}$



70 eV - Massenspektrum von $((\text{MeO})_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ 4

m/e	%	mögliche Zuordnung
392	0,5	$((\text{MeO})_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
377	0,1	(M - Me)
270	18,9	$(\text{MeO})_3\text{SiNNSi}(\text{OMe})_3$
238	9,5	(270 - MeOH)
224	27,8	(270 - Me ₂ O)
150	94,5	$(\text{MeO})_3\text{SiNNH}$
136	25,6	$(\text{MeO})_2\text{SiN}_2\text{OH}_2$
121	100,0	$(\text{MeO})_3\text{Si}$



Versuche 5 - 7: Umsetzung von Tosylhydrazin mit Chlorsilanen und Triäthylamin

x mmol Tosylhydrazin und 3x mmol NEt₃ in 200 ml THF werden tropfenweise mit 3x mmol Chlorsilan versetzt. Nach zehnstündigem Rückflußkochen filtriert man, engt das Filtrat am Vakuum ein und isoliert daraus die Endprodukte durch Kristallisation (Schmelzpunkte und ¹H-NMR-Daten s. Tabelle 3).

Vers.	Produkt	Nr.	Ausb.%	Chlorsilan
5	$\text{MeOMe}_2\text{Si}(\text{Tos})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{OMe}$	<u>29</u>	60	$\text{MeOMe}_2\text{SiCl}$
6	$\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{Tos})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$	<u>30</u>	30	Me_2SiCl_2
7	$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{Tos})\text{NN}(\text{H})\text{Si}(\text{OMe})_3$	<u>32</u>	80	$(\text{MeO})_3\text{SiCl}$

Während der Reaktion zeigen $^1\text{H-NMR}$ -Proben bei den Versuchen 5 und 7 als Zwischenprodukt die 1-Silyltosylhydrazine $\text{MeOMe}_2\text{Si}(\text{Tos})\text{NNH}_2$ (18,8 Hz(2) und 204 Hz(1)) sowie $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{Tos})\text{NNH}_2$ (206 Hz), dagegen nicht bei Versuch 6. Hier fällt während des Einengens des Filtrats ein farbloser Festkörper aus, der mit der Substanz $\underline{\underline{33}}$ ($\text{TosNN}(\text{H})\text{SiMe}_2$)₂ aus Versuch 9 identisch ist (Ausbeute 20%).

Nr.	Summenformel	M	C	H	N	Cl
$\underline{\underline{29}}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}_2\text{SO}_8$	426,6	ber. 36,60 gef. 36,61	6,14 6,08	6,57 6,58	
$\underline{\underline{30}}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}_2\text{SO}_2\text{Cl}_2$	371,4	ber. 35,57 gef. 35,36	5,43 5,37	7,54 7,66	19,09 19,20
$\underline{\underline{32}}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}_2\text{SO}_4$	362,6	ber. 43,06 gef. 42,11	7,23 7,04	7,72 8,31	

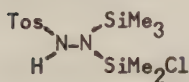
Versuch 8: Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-tosylhydrazin mit Dimethyldichlorsilan und Triäthylamin

In eine Lösung von 12,4 g $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Tos})\text{NNH}_2$ (48 mmol) und 7 ml NEt_3 (50 mmol) in 100 ml Ether bringt man 6,1 ml Me_2SiCl_2 (50 mmol) ein und kocht 4 h am Rückfluß. Aus dem Filtrat isoliert man durch Abziehen alles Flüchtigen und Umkristallisieren des Rückstands 13,2 g (37,6 mmol) $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{Tos})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ $\underline{\underline{31}}$ (78,5%), farblose Kristalle Fp. 65°C.

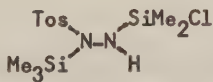
Nr.	Summenformel	M	C	H	N	Cl
$\underline{\underline{31}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Si}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	351,1	ber. 41,05 gef. 41,57	6,61 6,81	7,98 8,28	10,10 10,15

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in CCl_4
9,0(3) 40,6(2) 142(1)

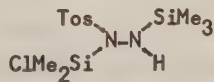
Nach den physikalischen Daten sind drei mögliche Strukturformeln zu diskutieren:



A



B



C

A kann ausgeschlossen werden, da 2,2-Bis(silyl)tosylhydrazine nur nach einem anderen Verfahren gewonnen werden (s. Kap. 1.3.4a).

Durch Vergleich u.a. folgender $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in Benzol) läßt sich auch B ausschließen:

	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{a})\text{TosNN}(\text{H})\text{SiMe}_3(\text{b})$	7,5Hz(3)(b)	19,5Hz(3)(a)	117Hz(1) (s.Tab.4
<u>5</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$	6,8Hz(3)	21,0Hz(1)	(s.Tab.6)
<u>31</u>	$\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{Tos})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$	8,1Hz(3)	37,9Hz(2)	118Hz(1)
	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$	6,5Hz(2)	7,5Hz(1)	

Der Wert bei 37 Hz kann nur einer $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{Tos})\text{N}$ - Gruppierung, bei 8 Hz nur einer $\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ -Gruppe entsprechen. 31 ist mit C identisch.

Versuch 9: Umsetzung von $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{Tos})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ 30 mit Tosylhydrazin und Triäthylamin

8,5 g 30 (22,9 mmol) bringt man in 100 ml THF mit 23 mmol Tosylhydrazin zusammen. Nach Zutropfen von 10 ml NEt_3 (100 mmol) kocht man 10 h rückfluß (s. auch Abb.1), läßt erkalten und filtriert. Nach Abziehen des THF aus dem Filtrat kristallisiert man den Rückstand aus Ether um: 9 g $(\text{TosNN}(\text{H})\text{SiMe}_2)_2$ 33 (18,5 mmol) = 81% (Sechsring-Verbindung), farblose Kristalle, Fp 80°C (Z), schwer löslich in Pentan; IR-Spektrum: ν_{NH} 3310 cm^{-1}

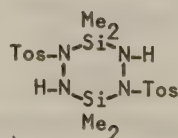
Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>33</u>	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_2\text{S}_2\text{O}_4$	484,8	ber. 44,60	5,82	11,56
			gef. 43,94	5,58	11,41

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis)

in CCl_4 : 5,0(2) 145(1); in Benzol: 12,5(2) 124 (1)

70 eV - Massenspektrum von $(\text{TosNN}(\text{H})\text{SiMe}_2)_2$ 33

m/e	%	mögliche Zuordnung
484	6,3	$(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}_2\text{HSiMe}_2)_2$ M^+
455	7,6	($\text{M} - \text{H}_2\text{CNH}$) oder ($\text{M} - \text{N}_2\text{H}$)
361	10,4	($\text{M} - \text{SC}_7\text{H}_7$)
301	12,0	(455 - C_7H_6)
271	8,2	($\text{M} - \text{TosSiMe}_2$)
246	28,3	$\text{C}_7\text{H}_7\text{SSC}_7\text{H}_7$
213	61,3	TosSiMe_2 oder TosSiMeNH
149	56,1	$\text{C}_7\text{H}_7\text{SiMe}_2$
123	86,7	$\text{C}_7\text{H}_7\text{S}$
91	100,0	C_7H_7



Versuche 10 - 13: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Chlorsilanen

Zu einer Lösung von x mmol $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ in Ether tropft man unter Rühren x mmol Chlorsilan, kocht dann am Rückfluß, filtriert und zieht das Lösungsmittel ab. Man reinigt die Produkte $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiR}_3$ durch Sublimation. (Schmelzpunkte, Sublimationspunkte und ^1H -NMR-Daten s. in Tabelle 4). Die Umsetzung der Versuche 10, 11 und 13 erfolgt nahezu quantitativ, während die Ausbeute bei Versuch 12 nur 15% beträgt.

Vers. Produkt	Nr.	R.temp*	Chlorsilan	Ausb**
10 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$	<u>10</u>	20°	Me_2SiCl_2	85
11 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$	<u>11</u>	20°	$(\text{MeO})_3\text{SiCl}$	80
12 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiHCl}_2$	<u>12</u>	-78°	HSiCl_3	12
13 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiCl}_3$	<u>13</u>	-30°	SiCl_4	90

*Reaktionstemperatur; **Ausbeute nach Reinigung durch Sublimation

Nr.	Summenformel	M	C	H	N	Cl
<u>10</u>	$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}$	341,2	ber. 38,77 gef. 38,63	9,75 9,41	8,22 8,79	10,38 10,40
<u>11</u>	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_4\text{O}_3$	368,8	ber. 39,10 gef. 38,72	9,84 9,57	7,59 7,67	- -
<u>12</u>	$\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_2$	366,6	ber. 29,50 gef. 29,32	7,69 7,48	7,64 7,75	19,34 19,20
<u>13</u>	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Cl}_3$	382,0	ber. 28,27 gef. 28,86	7,13 7,05	7,33 7,45	27,83 27,70

Versuche 10a - 13a: Die Produkte 10, 11, 12 und 13 reagieren weder in Ether (40°) noch in Benzol (120°, Bombe) mit weiterem $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$. Laut ^1H -NMR verschwindet nach Tagen $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ zugunsten von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$.

Versuche 14 - 20: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
mit Chlorgermanen und Chlorstannanen

Man bringt x mmol $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ unter den angegebenen Bedingungen mit a x mmol (a = 0,5; 1; 2) Chlorgermanen und -stannanen zur Reaktion,

filtriert LiCl ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Bei den Versuchen 14, 15, 19 und 20 lassen sich die Produkte durch Sublimation reinigen, während man $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ 44 umkristallisiert. Schmelzpunkte, Sublimationspunkte und ^1H -NMR-Daten sind in den Tabellen 9 und 10 aufgeführt.

Vers. Produkt	Nr. Edukt*	Lös./Temp.**	Ausbeute %
14 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{GeCl}_3$	<u>41</u> $\text{GeCl}_4/1:1$	E -20	65
15 $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{GeCl}_2$	<u>42</u> $\text{GeCl}_4/1:2$	E 40	7
16 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl}_3^{***}$	<u>43</u> $\text{SnCl}_4/1:1$	Pe -78	--
17 $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$	<u>44</u> $\text{SnCl}_4/1:2$	Pe -78	70
18 ---	-- $\text{SnCl}_4/2:1$	Pe -78	--
19 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl}$	<u>45</u> $\text{SnCl}_2/1:1$	E 0	60
20 $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{Sn}$	<u>46</u> $\text{SnCl}_2/1:2$	E 20	65

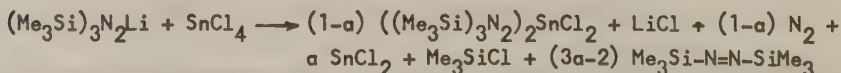
*Edukt im Molverhältnis $\text{ECl}_x/\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$

**Lösungsmittel (Ether, Pentan), Reaktionstemperatur in °C

***43 nur als reaktive Zwischenstufe; man isoliert 35% 44 (s.u.)

Zu Versuch 16: Man bringt in einem Gabelstück 2,16 g $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ (8,5 mmol) und 1 ml SnCl_4 (8,5 mmol) bei -78° zusammen. Bei -70° setzt rasche Stickstoff-Entwicklung ein. Dabei entsteht eine intensive Grünfärbung, die allmählich nach Gelb umschlägt, während ein dicker Niederschlag entsteht. Nach 24 h werden 3,2 mmol N_2 (38%) getöplert. Der isolierte Festkörper wiegt 1,65 g und enthält 21,1% LiCl (350 mg = 8,2 mmol) und 78,9% SnCl_2 (1,3 g = 6,8 mmol), wie durch Chloridtitration und jodometrische Sn(II)-Bestimmung ermittelt wurde. Aus dem gelben Filtrat werden das Pentan und Me_3SiCl (9,1 mmol) abdestilliert. Im Rückstand bleiben laut ^1H -NMR-Spektren 1,5 mmol $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ 44, (35%), 1,1 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$, 0,6 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$, 0,1 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ und 0,8 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. Damit steht fest, daß kein restliches SnCl_4 vorhanden ist, da es z.B. mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ abreagieren würde.

Gemäß Kapitel 2.5.5b errechnet man als Bruttogleichung:



unter der Voraussetzung: $0,66 < a < 1$

gefunden wurde entsprechend: $a = 0,7$ bis $0,8$

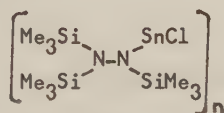
Zu Versuch 18: Wie bei Versuch 16 bringt man 1,40 g $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ (5,5 mmol) und 1,3 ml SnCl_4 (11 mmol) in Pentan zur Reaktion. Nach 3 h bei -60° verbleibt hier keine gelbe, sondern eine farblose Lösung. Man tüpelt 5,3 mmol N_2 (96,5%). Der isolierte Niederschlag wiegt 2,1 g und besteht aus 89% SnCl_2 (1,9 g = 10 mmol) und 11% LiCl (230 mg = 5,4 mmol). Das Filtrat ist im Vakuum flüchtig. Durch Chloridtitration werden 16,2 mmol Me_3SiCl (98 %) nachgewiesen.

Nr.	Summenformel	M	C	H	N	Cl
<u>41</u>	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Si}_3\text{GeCl}_3$	426,6	ber. 25,37 gef. 25,66	6,38 5,93	6,56 6,57	24,95 24,80
<u>42</u>	$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_6\text{GeCl}_2$	638,7	ber. 34,90 gef. 33,73	8,54 8,09	8,77 8,93	11,10 11,00
<u>44</u>	$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_6\text{SnCl}_2$	684,8	ber. 31,60 gef. 31,20	7,95 7,92	8,18 8,10	10,34 10,25
<u>45</u>	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Si}_3\text{SnCl}$	n401,8*	ber. 26,90 gef. 26,72	6,78 6,55	6,98 6,69	8,83 8,70
<u>46</u>	$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_6\text{Sn}$	613,9	ber. 35,26 gef. 35,08	8,87 8,44	9,12 9,08	--- ---

*n = 2 oder 3 (s. Kapitel 2.5.5a und Massenspektrum (s.u.))

70 eV - Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl}$)_n 45 (n = 2,3)

m/e	%	mögliche Zuordnung
887-904	0,03	
852-869	0,04	
815-832	0,9	
557-865	2,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4\text{SiMe}_2\text{SnCl}$
521-529	0,9	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4\text{SiMeCH}_2\text{Sn}$
447-457	0,8	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{SnCl}_2$
398-406	11,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl} \text{ M}^+$
383-391	3,8	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2\text{N}_2\text{SnCl}$
363-371	2,7	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Sn}$
333-341	1,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeN}_2\text{Sn}$
291-299	3,9	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{HSn}$
247	100,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2$
233	19,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$
232	21,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2\text{N}_2$
130	32,5	$\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$
73	84,3	Me_3Si



70 eV - Massenspektrum von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{Sn}$ 46

m/e	%	mögliche Zuordnung
610-618	1,2	$((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{Sn}^{\text{M}^+}$
363-371	100,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Sn}$
333-341	9,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeN}_2\text{Sn}$
303-311	1,2	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{SiMe})_2\text{N}_2\text{Sn}$
262-270	2,4	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Sn}$
247	29,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2$
233	6,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$
232	4,9	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2\text{N}_2$
217	11,6	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeN}_2$
146	6,8	$(\text{Me}_3\text{Si})_2$ od. $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2$
130	25,1	$\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$
73	79,8	Me_3Si

Versuch 21: Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid mit Dimethyldichlorsilan

In eine Lösung von 300 ml Bis(trimethylsilyl)hydrazin (1,414 mol) in 200 ml Pentan tropft man unter Rühren und Rückflußkochen 867 ml einer 1,63 m Lithiumbutyl-Lösung (1,414 mol) in Hexan. Gegen Ende des Umsatzes fällt farbloses $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{HLi}$ aus. Nach zweistündigem Kochen tropft man in die Suspension 92,1 ml Me_2SiCl_2 (757 mmol) so rasch zu, daß das Gemisch gerade am Sieden bleibt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 200 ml Ether, filtriert LiCl ab, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand im HV:

20-30°/ HV 22g (Me₃Si)₃N₂H (89 mmol)

59-65°/ HV 16g (Me₃SiN₂H⁺SiMe₂)₂ 22a,b,c (50 mmol)
identifiziert durch H-NMR; s. Versuch 23

74-98°/ HV 219g ((Me₃Si)₂HN₂)₂SiMe₂ 15a, b, c (535 mmol = 76 %)
Dichte = 0,905

IR: $\nu_{\text{NH}} = 3356 \text{ cm}^{-1}$

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
15a, b, c	$C_{14}H_{44}N_4Si_5$	409,0	ber. 41,12 gef. 41,32	10,84 10,98	13,70 13,71

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis in %); in Ether und Benzol
 E: 6,0 (47,3%); 6,7 (19,6%); 7,3 (11,0%); 8,0 (8,1%); 12,8 (14,0%)
 Bz: 9,1 (60,2%); 11,1 (26,0%); 17,4 (5,3%); 19,2 (8,5%).
 Die Signale konnten bisher nicht zugeordnet werden.

Versuch 22: Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid
 mit Trimethoxychlorosilan

In eine Suspension von 353 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{HLi}$ (s. Versuch 21) in 100 ml Pentan tropft man so rasch 23,5 ml $(\text{MeO})_3\text{SiCl}$ (177 mmol), daß das Gemisch gerade am Sieden bleibt. Dabei tritt eine Verdickung des Niederschlags ein. Man kocht 1 h am Rückfluß, läßt abkühlen und filtriert. Im Filter isoliert man 14 g eines Gemisches aus 52,7 % LiCl und 47,3 % LiOMe (je 173 mmol = 98%). Aus dem Filtrat gewinnt man:

73-75° /HV ca. 70 g $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 16a, b, c
 (159 mmol) = 90 %; farbloses Öl der Dichte 0,97
 IR: $\nu_{\text{NH}} = 3360 \text{ cm}^{-1}$

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>16a, b, c</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Si}_5\text{O}_2$	441,0	ber. 38,13 gef. 38,28	10,06 9,59	12,71 12,31

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnisse in %); in Benzol und Pentan
 Bz: 9,0 (7,4%); 10,8 (28,4%); 11,7 (14,9%); 13,8 (26,5%);
 15,0 (22,8%); (Gesamtintensität 6) $(\text{Me}_3\text{Si}-)$
 210 und 213 (Gesamtintensität 1) $((\text{MeO})_2\text{Si}-)$
 Pe: 6,1 (8,0%); 6,9 (34,8%); 8,4 (27,6%); 9,2 (29,6%);
 (Gesamtintensität 6) $(\text{Me}_3\text{Si}-)$
 203 und 208 (Gesamtintensität 1) $((\text{MeO})_2\text{Si}-)$

70 eV - Massenspektrum von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 16a, b, c

m/e	%	mögliche Zuordnung
440	30,0	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ M
425	2,4	(M - Me)
264	62,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$
235	66,1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiH}_2\text{OMe}$
203	100,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiH}$ oder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}$
73	30,8	Me_3Si

Versuch 23: Thermolyse von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{SiMe}_2$ 15a,b,c

20 ml $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{SiMe}_2$ 15a,b,c (44,3 mmol) versetzt man mit einer katalytischen Menge Hydrazinsulfat und erhitzt 4 h auf 190°C. Das Produkt wird im Ölpumpen-Vakuum destilliert:

bis 25°/ÖV ca. 4 g nicht identifizierbares Kondensat
 25- 27°/ÖV 5,4 g $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (21,8 mmol = 47,8%, bezogen auf 22a,b,c)
 57- 59°/ÖV 3,6 g $(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_2$ 22a,b,c (11,2 mmol = 49,6 %)
 74-104°/ÖV 4,6 g unzersetztes Edukt 15a,b,c (25,5%)

Die Redestillation der Hauptfraktion (57-59°) liefert 8,4 mmol (37,9%) der Ringverbindung 22a,b,c; farbloses Öl, Fp: ca. -20°
 IR: ν_{NH} 3343 cm^{-1} ; Massenspektrum s. Versuch 35.

¹H-NMR: Hz; iTMS; (Flächenverhältnisse in %); in Benzol und Ether;
 Bz: -0,6 (9%); 4,7 (23%); 9,6 (36%); 10,6 (32%)
 E: 0,5 (9%); 3,6 (23%); 4,5 (36%); 5,6 (26%); 6,7 (6%);

Einzelne Signale zeigen noch Schultern. Eine Zuordnung ist nicht möglich. Die Signale zeigen bei hoher Temperatur geringfügige Verschiebungen, aber keine Koaleszenz.

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>22a,b,c</u>	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Si}_4$	320,7	ber. 37,45 gef. 37,11	10,06 9,82	17,47 16,95

Aus der konzentrierten Etherlösung von 22a,b,c kristallisieren bei -78° farblose Nadeln aus, die u.a. durch Zahl und Verhältnis der ¹H-NMR-Signale als 22a $((\text{Me}_3\text{SiNH})\text{SiMe}_2)_2$ (Struktur s. Kap. 1.1.4b und Tab.1) identifiziert werden; Fp: 7-9°C

¹H-NMR: Hz; iTMS; (Flächenintensität); in Ether und Benzol
 Bz: 5,3 (2); 9,8 (3); E: 3,7 (2); 4,5 (3).

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>22a</u>	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Si}_4$	320,7	ber. 37,45 gef. 37,86	10,06 10,67	17,47 17,05

IR: $\nu_{\text{NH}} = 3343 \text{ cm}^{-1}$

Versuch 24a: Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2 / 0,5\text{Et}_2\text{O}$ 35
Bis(lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazido)dimethylsilan

Zu einer Lösung von 20,0 ml (44,3 mmol) $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_2\text{SiMe}_2$ 15a, b, c in 30 ml Ether tropft man unter Rühren 54,4 ml 1,63 m Lithiumbutyllösung (88,6 mmol) in Hexan, wobei sich die Lösung erwärmt und heftige Butanentwicklung einsetzt. Danach kocht man 3 h am Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt eine zähe, an Luft entzündliche Masse. Diese kristallisiert aus Ether bei -78° in farblosen Spießen aus, die bei -15° wieder zerfließen. Nach mehrtägigem Ziehen im Vakuum zeigt das $^1\text{H-NMR}$ in Benzol noch einen Anteil von $0,5 \pm 0,1$ Ether-Moleküle pro Dilithiumsalz.

Die Reaktivität der Substanz 35 läßt das Messen exakter Verbrennungsanalysen nicht zu. Daher wurde sie in benzolischer HCl zerstört, Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 und Et_2O im $^1\text{H-NMR}$ gegen einen internen CH_2Cl_2 -Standard vermessen und Hydrazin bromatometrisch bestimmt. Der Li-Wert ergibt sich wie üblich aus der Alkalitätstiteration wässriger Lösungen von 35.

Nr.	Summenformel	M	Analysen in %	
<u>35</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{Si}_5\text{Li}_2\text{O}_{0,5}$	457,9	ber	gef
Li		3,03		$3,04 \pm 0,1$
SiMe_3		63,94		$61,80 \pm 4,3$
SiMe_2		12,67		$12,27 \pm 0,9$
N		12,24		$12,11 \pm 0,3$
Et_2O		8,08		$8,13 \pm 1,6$

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Ether und Benzol

E: 3,3 (3); 13,3 (3); 10,4 (1);

Bz: 14,2 15,9 17,0 (sehr breite Signale)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Dekalin (Signallage wie in Ether) zeigen bei 80°

Koaleszenz der Signale; bei 100° entstehen 2 Signale:

8,5 Hz (6 = SiMe_3); 10,5 Hz (1 = SiMe_2).

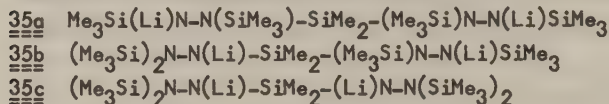
Das IR zeigt keine Bande im ν_{NH} -Bereich.

Molekulargewichtsbestimmung: kryoskopisch in Benzol: 913;

theor. für das dimere Molekül (35)₂: 915,8

Versuch 24b: Darstellung von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li})_2\text{SiMe}_2$ 35a,b,c

Statt Ether wählt man Pentan als Lösungsmittel. Nach dem Eintropfen der Lithiumbutyl-Lösung fällt das Produkt sofort aus. Der isolierte Festkörper ist lediglich in THF löslich, extrem brennbar, thermisch empfindlich und chemisch dem Hydrazid 35 verwandt. Das ^1H -NMR zeigt zahlreiche Signale: 4,2 Hz, 5,8 Hz, 7,2 Hz, 12,8 Hz u.a. (in THF). Möglicherweise liegt ein Isomerengemisch vor, z.B.:



Versuch 25: Methanolyse von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}(\text{Li})\text{SiMe}_3$ $\xrightarrow{0,5\text{Et}_2\text{O}}$ 35

Zu einer Lösung von 7,34 g (16,0 mmol) 35 in 30 ml Ether tropft man bei -78° unter Rühren 1,30 ml (32,1 mmol) absolutes MeOH in 5 ml Ether. Sofort entsteht ein Niederschlag, der nach 2 h bei -30° abfiltriert wird. Aus dem Filtrat gewinnt man nach Abziehen des Ethers durch Destillation bei $95-98^\circ/\text{HV}$ 5,35 g $(\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{NNSiMe}_3)_2\text{SiMe}_2$ 15c (13,1 mmol) = 81,5 %; IR: $\nu_{\text{NH}} = 3356 \text{ cm}^{-1}$

^1H -NMR: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Ether und Benzol;

E : 7,2 (3); 9,0 (3); 12,2 (1);

Bz: 9,1 (3); 12,4 (3); 16,5 (1).

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>15c</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Si}_5$	409,0	ber. 41,12 gef. 41,39	10,84 11,14	13,70 13,50

Versuch 26: Umsetzung von Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid mit Dimethyldichlorsilan

Zu einer Suspension von 23,8 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ (126,3 mmol) in 120 ml Ether tropft man bei -30° 15,5 ml Me_2SiCl_2 (127 mmol), wobei keine merkliche Reaktion stattfindet. Erst beim Auftauen auf 0° löst sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ unter Rühren restlos, und bald fällt LiCl aus. Nach dem Abziehen des Ethers aus dem Filtrat wird zweimal destilliert:

- 50- 70° /HV ca. 2 ml farbl. Flüssigkeit; nicht identifiziert
- 75- 80° /HV ca. 2 g (6,2 mmol) = 9,8 % 26
 glasartiger Festkörper,
 Fp: 167-169°
- 100-105° /HV ca. 1 g (2,2 mmol) = 3,4 % 25
 ((Me₃Si)₂N₂SiMe₂)₂-Fünfringverbindung; identifiziert
 durch ¹H-NMR-Vergleich (s. Vers. 39)
- 125-130° /HV 11 g (21,9 mmol) = 34,7 % 18
 (Me₃Si)₂NN(H)-SiMe₂-(Me₃Si)NN(SiMe₃)SiMe₂Cl
 farbloses Öl; Fp: -15° bis -10°
- Rückstand ca. 15 g wachsartige Substanz, unlöslich in organischen
 Lösungsmitteln; hydrolysiert exotherm.

Verbindung 26:

¹H-NMR: Hz; iTMS; in Ether und Benzol bei 35° verwirrend:

E : 11,4; 12,1; 13,5; 14,0; 15,8; 32,5; 33,7;

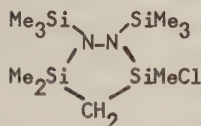
Bz: 12,2; 13,1; 15,4; 29,5;

Die ¹H-NMR-Signale können aber bei Hochtemperatur-Messungen zugeordnet
 werden (s. Abb. 2 in Kap. 1.1.3c).

Nr.	Summenformel	M	C	H	N	Cl
<u>26</u>	C ₁₀ H ₂₉ N ₂ Si ₄ Cl	325,1	ber. 36,94	8,98	8,61	10,89
			gef. 37,11	8,78	8,66	10,80

70 eV - Massenspektrum von (Me₃Si)₂Si₂Me₃ClCH₂ 26

m/e	%	mögliche Zuordnung
324	29,3	(Me ₃ Si) ₂ Si ₂ Me ₃ CH ₂ Cl M ⁺
309	7,0	(M - Me)
252	8,1	(Me ₃ Si) ₂ N ₂ SiMeCl
237	14,6	(Me ₃ Si) ₂ N ₂ SiCl
232	6,7	(Me ₃ Si) ₂ N ₂ SiMe ₂
203	15,6	(Me ₃ Si) ₂ NSiMe
174	4,1	(Me ₃ Si) ₂ N ₂
150	5,1	Me ₃ SiNSiCl
130	36,3	Me ₃ SiNSiMe
100	11,2	MeSiNSiMe
73	100,0	Me ₃ Si



Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})-\text{SiMe}_2-(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 18

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Ether und Benzol:

E : 14,7 (9); 17,6 (3); 19,4 (2); 32,7 (2);

Bz: 14,3 (6); 15,5 (3); 18,5 (3); 22,3 (2); 30,5 (2).

Die Zahl und Intensität der $^1\text{H-NMR}$ -Signale in Benzol verlangt die Diskussion von 5 denkbaren Strukturformeln (A bis E):

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}-\text{Si}^{\text{Me}_2}-\text{N}-\text{N}$ $\text{R}_1 \quad \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \quad \text{R}_4$	R_1	R_2	R_3	R_4	Typ
	SiMe_3	SiMe_3	H	SiMe_2Cl	A
	SiMe_3	SiMe_2Cl	H	SiMe_3	B
	SiMe_3	H	SiMe_3	SiMe_2Cl	C
	SiMe_2Cl	SiMe_3	H	SiMe_3	D
	H	SiMe_3	SiMe_3	SiMe_2Cl	E

Nach den Darstellungswegen (s. auch Versuch 65 und Kap. 1.1.3c) sollte bei 18 jeder Hydrazin-Rest 2 Me_3Si -Gruppen tragen; somit scheiden A, B und C aus. Bei der Struktur D wären die beiden Signale mit der Intensität 3 bei höherem Feld zu erwarten als das Signal der Intensität 6. Da das Gegenteil zutrifft, ist 18 mit E identisch.

Nr.	Summenformel	M	C	H	N	Cl
<u>18</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{Si}_6\text{Cl}$	501,6	ber. 38,32	9,85	11,17	7,07
			gef. 38,28	9,04	11,09	7,15

IR: $\nu_{\text{NH}} = 3368 \text{ cm}^{-1}$

70 eV - Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_4(\text{SiMe}_2)_2\text{N}_4\text{ClH}$ 18

m/e % mögliche Zuordnung

500 6,1 $(\text{Me}_3\text{Si})_4(\text{SiMe}_2)_2\text{N}_4\text{ClH}$ M^+

485 0,9 (M - Me)

464 9,2 (M - HCl)

305 72,3 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiMe}_2$

275 18,6 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Si}$

232 24,0 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2$

231 22,5 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMeCH}_2$

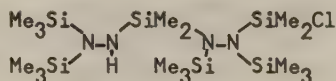
217 36,4 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}$

204 10,2 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHSiMe}$

146 8,3 $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2$ oder $(\text{Me}_3\text{Si})_2$

130 30,1 $\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$

73 100,0 Me_3Si



Versuch 27: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNHSiMe}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 18 mit Lithiummethyl

Man bringt bei 20° eine Lösung von 1,73 g 18 (3,45 mmol) in 10 ml Ether mit 3,1 g einer 5 %igen etherischen LiMe-Lösung (7,05 mmol) zusammen. Man beobachtet eine stetige Gasentwicklung. Nach 3 h setzt sich LiCl ab. Das ¹H-NMR des Filtrats zeigt quantitative Umsetzung der Reaktion zu 25. Man zieht den Ether ab und nimmt den Rückstand in wenig Benzol auf; dabei bleiben restliches LiCl und unumgesetztes LiMe ungelöst. Aus der isolierten Lösung gewinnt man nach Abziehen des Benzols durch Sublimation bei 100-102°/HV ca. 1 g 25 (21,5 mmol) = 62,5%, farblose Kristalle, identifiziert durch ¹H-NMR-Vergleich (s. Versuch 39: Fünfring-Verbindung $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2)_2$ 25).

Versuch 28: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 26 mit Lithiummethyl

Man löst 1,2 g 26 (3,7 mmol) (Struktur s. Vers.26) in 10 ml Ether, versetzt mit ca. 5 g einer 5 %igen etherischen LiMe-Lösung (11,4 mmol) und kocht 30 h am Rückfluß. Man isoliert das Produkt entsprechend Vers. 27 durch Umlösen und Sublimieren:

$$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{N}-\text{SiMe}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}-\text{SiMe}_2 \\ | \\ \text{H}_2 \end{array} \quad \underline{\underline{27}}$$

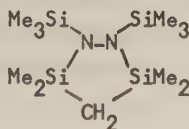
65°/HV ca. 0,5 g 27 (1,6 mmol) = 47 %
 farblose Kristalle, Fp 224-230°

¹H-NMR: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Benzol und Ether
 Bz: 13,1 12,2(aufgespalten) (ca. 3:2)
 E: 12,0 (ca.3) 8,5 (ca.2) 14,0 (ca.0,3)

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>27</u>	$\text{C}_{11}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Si}_4$	304,7	ber. 43,36	10,59	9,19
			gef. 43,69	10,09	9,28

70 eV - Massenspektrum von 27

m/e	%	mögliche Zuordnung	
304	100,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$	M^+
289	30,6	(M - Me)	
275	3,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}$	
232	9,4	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2$	
231	14,7	$\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$	
216	30,2	$\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}$	
188	36,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CH}_2$	
130	34,7	$\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$	
73	95,3	Me_3Si	



Versuche 29 - 31: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin
mit Chlorsilanen

Man tropft zu x mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ in Ether x mmol Chlorsilan R_3SiCl und rührt bei 20° . Laut NMR entstehen im Verlauf der Reaktion die Produkte $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H})_y\text{SiR}_{4-y}$ und Me_3SiCl im Molverhältnis 1:y. Man isoliert die Hydrazine durch Abziehen alles Flüchtigen und HV-Destillation:

Vers.	Produkt	Nr.	Ausb.	Chlorsilan	Reakt.zeit
29	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNHSiMe}_2\text{Cl}$	<u>5</u>	82	Me_2SiCl_2	1 Monat
30	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNHSi(OMe)}_3$	<u>7</u>	70	$(\text{MeO})_3\text{SiCl}$	3 Tage
31	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNHSiCl}_3$	<u>6a</u>	15	SiCl_4	1 Tag
31	$\text{Me}_3\text{Si(Cl}_3\text{Si)NNHSiMe}_3$	<u>6b</u>	13	SiCl_4	1 Tag
31	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNH})_2\text{SiCl}_2$	<u>17</u>	53	SiCl_4	1 Tag

Siedepunkte, Schmelzpunkte und ^1H -NMR-Daten zeigt Tabelle 6; die physikalischen Daten für 6b finden sich bei Versuch 32. 17 läßt sich durch Destillation vom Isomerengemisch 6a, b abtrennen.

Nr.	Summenformel	M		C	H	N	Cl
<u>5</u>	$\text{C}_8\text{H}_{25}\text{N}_2\text{ClSi}_3$	269,0	ber.	35,72	9,37	10,41	13,18
			gef.	35,06	9,31	11,03	13,25
<u>6a, b</u>	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Si}_3\text{Cl}_3$	309,9	ber.	23,26	6,18	9,04	34,33
			gef.	23,11	5,55	9,09	34,40
<u>7</u>	$\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_3\text{O}_3$	296,6	ber.	36,45	9,51	9,44	---
			gef.	35,90	9,25	9,46	---
<u>17</u>	$\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Si}_5\text{Cl}_2$	449,8	ber.	32,04	8,51	12,46	15,76
			gef.	31,75	8,39	12,72	15,90

Versuch:32: Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN(H)SiCl}_3$ 6a und Reingewinnung
von $\text{Me}_3\text{Si(Cl}_3\text{Si)NN(H)SiMe}_3$ 6b

8,2 g (26,4 mmol) eines Isomerengemisches von 53,6 % 6a und 46,4 % 6b (s.Vers.31) werden in 30 ml Benzol 2 Tage rückflußgekocht. Dabei läßt sich im ^1H -NMR die stetige Umwandlung von 6a in 17 unter gleichbleibender Intensität von 6b verfolgen. Man destilliert am Ende:

48-49°/HV 3,2 g $\text{Me}_3\text{Si(Cl}_3\text{Si)NN(H)SiMe}_3$ 6b (10,3 mmol) = 91 %
farblose Flüssigkeit; IR: $\nu_{\text{NH}} = 3363 \text{ cm}^{-1}$

90-93°/HV 3,0 g $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN(H)})_2\text{SiCl}_2$ 17 (6,7 mmol) = 89 %
farblose Nadeln; Fp. 42° ; identifiziert durch ^1H -NMR-Vergleich (s. Versuch 31 und Tab. 6)

Nr.	Summenformel	M		C	H	N	Cl
<u>6b</u>	$C_6H_{19}N_2Si_3Cl_3$	309,9	ber.	23,26	6,18	9,04	34,33
			gef.	23,73	5,95	8,50	34,20

1H -NMR (von 6b): Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Ether u. Benzol
 E: 11,2 (1); 16,0 (1)
 Bz: 5,8 (1); 8,5 (1)

Versuch 33: Umsetzung von $(Me_3Si)_2NN(H)Si(OMe)_3$ 7 mit Trimethoxy-
chlorsilan

Ein Gemisch von 92,6 g $(Me_3Si)_2NNHSi(OMe)_3$ 7 (312 mmol) und 50 ml $(MeO)_3SiCl$ (380 mmol) wird auf 80° erhitzt und dabei entstehendes Me_3SiCl langsam abdestilliert. Nach 4 h wird der Rückstand destilliert:

57-59°/HV ca. 30 ml (32%) unumgesetztes Edukt 7
 76-78°/HV 48 g $(MeO)_3Si (Me_3Si)_2NN(H)Si(OMe)_3$ 8 (139 mmol) = 44,5%
 farblose Flüssigkeit der Dichte 1,07; Fp -16°
 86-87°/HV 18,7 g $((MeO)_3Si)_3N_2H$ 4 (47,7 mmol) = 15,3%; identifiziert
 durch 1H -NMR Vergleich (s. Vers. 4); Dichte = 1,16
 IR: ν_{NH} : 4: 3357 cm^{-1} ; 8: 3360 cm^{-1}

Nr.	Summenformel	M		C	H	N
<u>4</u>	$C_9H_{28}N_2Si_3O_9$	392,6	ber.	27,54	7,19	7,13
			gef.	28,00	7,14	7,11
<u>8</u>	$C_9H_{28}N_2Si_3O_6$	344,6	ber.	31,37	8,19	8,13
			gef.	30,19	8,51	8,28

1H -NMR (von 8): Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Pentan und Benzol
 Pe: 8,3 (1); 211 (1); 213 (1). Bz: 17,4 (1); 210,5 (1); 212,5 (1).

Versuch 34: Umsetzung von sym.-Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit
Dimethyldichlorsilan

Zu einer Suspension von 100 ml abs. Hydrazin (3,13 mol) in 300 ml Ether tropft man bei -20° 265 ml (2,08 mol) Me_3SiCl und rührt vier Stunden. Beim Stehen über Nacht bei -30° setzt sich das Hydrochlorid ab und kann gut filtriert werden. Zum Filtrat, das ca. 1 mol $Me_3Si(H)NN(H)SiMe_3$ enthält, tropft man bei -30° unter Rühren 61 ml Me_2SiCl_2 (0,5 mol), wobei eine weiße Suspension entsteht. Gegen Ende rührt man noch 1 h und zieht bei -30° alles Flüchtige ab. Es verbleiben 60 ml einer zähen milchig weißen Masse. Die Destillation ergibt

als Hauptfraktion bei 65-75°/HV 24 g eines trüben Öls. Im Verlauf von Stunden setzt sich aus dem Destillat ein weißer Festkörper ab. Die Überstehende jetzt klare Flüssigkeit wird sorgfältig abpipettiert und fraktioniert:

58-68°/HV 14,6 g ($\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2$)₂ 22a,b,c (45,6 mmol) = 18,2 % (bezogen auf Me_3SiCl); Fp -20°; IR: $\nu_{\text{NH}} = 3340 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich (s. Versuch 23)
70eV-Massenspektrum s. Versuch 35

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>22a,b,c</u>	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Si}_4$	320,7	ber 37,45 gef 36,67	10,06 9,90	17,47 17,49

Versuch 35: Thermolyse von (Me_3Si)₂NN(H)SiMe₂Cl 5

30 ml 5 (108,2 mmol) versetzt man mit einer Spur Hydraziniumsulfat und rührt 2 Tage. Dabei entsteht eine weiße Suspension. Im Vakuum kondensiert man 10 g (92 mmol) = 85 % Me_3SiCl ab. Aus dem Rest gewinnt man nach dreimaliger Destillation unter Verwerfen der Zwischenläufe folgende Fraktionen:

57- 65°/HV 6,2 g ($\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2$)₂ 22a,b,c (19,4 mmol) = 35,9 % farbloses Öl; Fp -20°; identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich (s. Versuch 23) und Massenspektrum (s.u.)

93-102°/HV 4,7 g ($\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2$)₃ 28a,b (9,8 mmol) = 27,1 % zähes Öl; Fp 0-12°; physikal. Daten s.u.

Rückstand ca. 6 g ($\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2$)_n ? glasartig, unlöslich

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>22a,b,c</u>	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Si}_4$	320,7	ber 37,45 gef 36,91	10,06 10,48	17,47 17,57
<u>28a,b</u>	$\text{C}_{15}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{Si}_6$	481,1	ber 37,45 gef 36,40	10,06 9,47	17,47 17,17
Rückstand ($\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Si}_2$) _n ?	160,4n	ber 37,45 gef 36,03	10,06 9,39	17,47 17,79	

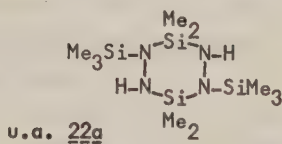
$^1\text{H-NMR}$ (von 28a,b) Hz; iTMS; in Ether und Benzol
E: 5,1 (breit); Bz: 10,7 (breit)

IR: $\nu_{\text{NH}} = 3343$ (22a,b,c); 3340 (28a,b)

70 eV - Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_2$ 22a, b, c

m/e

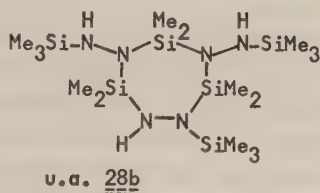
320	87,7	$(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_2$	M^+
305	5,3	$(\text{M} - \text{Me})$	
203	71,9	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{Si})\text{N}_2\text{HSiMe}$	
146	11,5	$\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2$	
130	56,4	$\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$	
100	12,9	MeSiMeSiN	
73	100,0	Me_3Si	



70 eV - Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_3$ 28a, b

m/e

480	0,9	$(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_3$	M^+
465	100,0	$(\text{M} - \text{Me})$	
320	21,8	$(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{HSiMe}_2)_2$	
203	53,2	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{Si})\text{N}_2\text{HSiMe}$	
130	63,4	$\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$	
100	16,1	MeSiNSiMe	
73	88,0	Me_3Si	



Versuch 36: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 5 mit Lithiummethyl

Im NMR-Rohr versetzt man 0,2 g (0,74 mmol) 5 mit einer 5%igen etherischen LiMe-Lösung. Sofort setzt eine Trübung ein. Das Spektrum zeigt $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ neben restlichem 5. Bei einem Überschuß LiMe wächst das Signal von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ (11,5 Hz), während die Intensität von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ abnimmt (5 Hz) und 5 restlos verschwindet.

Versuch 37: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 5 mit Lithiumbutyl

In eine Lösung von 11,35 g 5 (38,5 mmol) in 30 ml Ether tropft man 23,6 ml 1,63 m LiBu-Lösung in Hexan. Unter Erwärmen und Butanentwicklung entsteht ein Niederschlag, welcher filtriert und als 1,5 g (35,3 mmol) = 92 % LiCl identifiziert wird. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Destillation zwei Fraktionen:

57-59°/HV 7,7 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Bu}$ 9a (26,6 mmol) = 69 % farblose Flüssigkeit; IR: $\nu_{\text{NH}} = 3348 \text{ cm}^{-1}$

¹H-NMR: Hz; iTMS; in Ether und Benzol

Bz: 8,6; 7,2 (aufgespalten); E: 5,8; 4,8 (aufgespalten)

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>9a</u>	$C_{12}H_{34}N_2Si_3$	290,7	ber 49,59 gef 48,47	11,79 11,52	9,64 9,35

2. Fraktion: 100-105° 2,6 g farblose Kristalle, laut 1H -NMR ein Gemisch aus (physikal. Daten s. Versuch 39):

90 % (2,34 g = 5,0 mmol = 26,1 %) $\underline{\underline{25}}$ $((Me_3Si)_2N_2SiMe_2)_2$ -Funfringverb.

10 % (0,16 g = 0,3 mmol = 1,8 %) $\underline{\underline{24}}$ $Me_2Si(Me_3SiNNSiMe_3)_2SiMe_2$

Versuch 38: Umsetzung von $(Me_3Si)_2NN(H)SiMe_2Cl$ 5 mit
Lithium-tert. Butyl

In eine Lösung von 2,75 g 5 (10,6 mmol) in 10 ml Ether tropft man bei -78° 8,0 ml 1,33 m $LiMe_3$ -Lösung in Pentan (10,6 mmol). Erst beim Auftauen auf -10° tritt eine jetzt rasche Reaktion ein, die sich im kurzzeitigen Auftreten eines Niederschlags zeigt, der augenblicklich wieder in Lösung geht. Danach fällt $LiCl$ aus. Wie bei Versuch 37 gewinnt man aus dem Filtrat durch Destillation zwei Fraktionen:

53-55°/HV 1,6 g $(Me_3Si)_2NN(H)SiMe_2^tBu$ 9b (5,5 mmol) = 52 %

1H -NMR: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Ether und Benzol

E: 7,5; 6,7 (aufgespalten); Bz: 9,6 (6); 8,2 (2); 55,0 (3)

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>9b</u>	$C_{12}H_{34}N_2Si_3$	290,7	ber 49,59 gef 49,40	11,79 11,14	9,64 9,60

2. Fraktion: 100-110° 1 g farblose Kristalle, laut 1H -NMR ein Gemisch aus (physik. Daten s. Versuch 39):

80 % (0,8 g = 1,7 mmol = 32 %) $\underline{\underline{25}}$ $((Me_3Si)_2N_2SiMe_2)_2$ -Funfringverbind.

20 % (0,2 g = 0,4 mmol = 8 %) $\underline{\underline{24}}$ $Me_2Si(Me_3SiNNSiMe_3)_2SiMe_2$

Versuch 39: Umsetzung von $(Me_3Si)_2NN(H)SiMe_2Cl$ 5 mit
Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid

In eine Suspension von 13,5 g $(Me_3Si)_3N_2Li$ (53,6 mmol) in 120 ml Pentan bringt man bei 20° 15 ml 5 (54,4 mmol) ein. Nach 15 min löst sich das Hydrazid restlos, und nach 1 h fällt $LiCl$ aus. Aus dem Filtrat gewinnt man nach Abziehen des Lösungsmittels

39-42°/HV 11,3 g (45,6 mmol) $(Me_3Si)_3N_2H$ = 85 %

100-120°/HV 12,7 g (25,2 mmol) = 94 % farblose Nadeln, bestehend aus dem Gemisch etwa gleicher Mengen:

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNNSiMe}_3)_2\text{SiMe}_2$ 24 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2$ 25 (Fünfring). Aus einer relativ verdünnten Lösung des Gemischs in Ether kristallisiert 24 rein aus; 25 läßt sich aus der Mutterlauge durch partielle Sublimation gewinnen, da es geringfügig leichter flüchtig ist als 24.

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Ether und Benzol (s.Tab.12/13)

24: E: 8,9 (3); 20,2 (1)

Bz: 13,5 (3); 23,8 (1)

25: E: 10,9 (3); 12,7 (3); 16,8 (1)

Bz: 14,8 (3); 15,3 (3); 19,6 (1) IR s. im Anhang

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>24</u> , <u>25</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_6$	465,1	ber 41,32	10,40	12,05
			<u>24</u> gef 40,63	9,89	11,89
			<u>25</u> gef 41,58	10,36	12,15

Versuch 39a: Ein 5 mmol -Ansatz wird entsprechend Versuch 39 durchgeführt, allerdings in Gegenwart von ca. 50 mmol $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$. Dadurch wird der Versuchsablauf und die Produktausbeute nicht beeinflusst.

Versuch 40: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 5 mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

In eine Suspension von 9,1 g $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (54,4 mmol) in 100 ml Pentan bringt man 15 ml 5 (54,4 mmol) ein und rührt 4 Tage. Nach 1 Tag löst sich das Amid restlos, während nach 3 Tagen LiCl ausfällt. Laut $^1\text{H-NMR}$ ist kein $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ entstanden. Man destilliert das Filtrat:

97-99°/HV 18,9 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ 19 (48 mmol) = 88 % farblose Flüssigkeit; IR: $\nu_{\text{NH}} = 3359 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Benzol und Ether

Bz: 7,6 (3); 13,1 (3); 16,1 (6); 20,6 (2)

E: 7,5 (3); 10,9 (3); 15,1 (6); 19,5 (2);

zur Zuordnung und Strukturaufklärung vgl. Versuch 41.

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>19</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{Si}_5$	394,0	ber 42,69	11,00	10,67
			gef 42,72	10,90	10,90

Versuch 41: Umlagerung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ 19 in $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{NSiMe}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$ 20

Zu einer Lösung von 8,7 g 19 (22,1 mmol) in 40 ml Ether tropft man unter Rühren 13,5 ml einer 1,63 m LiBu-Lösung (22,1 mmol) in Hexan, wobei unter Erwärmen Butanentwicklung einsetzt. Nach 2 h zieht man

das Lösungsmittel ab und erhält als Rückstand eine zähe Masse $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_3\text{SiMe}_2\text{Li}$ 39a, b, c (Struktur s. Kapitel 1.3.2b), die nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Das $^1\text{H-NMR}$ entspricht fast ganz dem des Hydrazins 20 (s. unten; relativ breite Signale).

Nr.	Summenformel	M	C	H	N	Li
<u>39a, b, c</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{Si}_5\text{Li}$	400,9	ber 42,01 gef 42,88	10,55 10,67	10,50 10,53	1,73 1,70

7,3 g 39a, b, c (18,3 mmol) löst man in 40 ml Ether und tropft bei -78° eine Lösung von 0,74 ml abs. MeOH (18,3 mmol) in 5 ml Ether zu. Sofort entsteht LiOMe. Aus dem Filtrat gewinnt man nach Abziehen des Ethers bei $95-98^\circ/\text{HV}$ 6,5 g $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{NSiMe}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$ 20 (16,5 mmol) = 90 %; eine farblose Flüssigkeit, Fp: $16-19^\circ$

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>20</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{Si}_5$	394,0	ber 42,69 gef 42,17	11,00 10,78	10,67 10,80

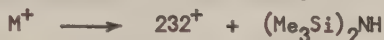
$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Ether und Benzol

E:	9,4 (9) $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2^-)$	6,3 (5) $(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{SiMe}_2)$
Bz:	12,8 (9)	7,1 (5)

Zur eindeutigen Strukturzuordnung von 19 und 20 war die Gegenüberstellung der Massenspektren dienlich:

70 eV - Massenspektren von <u>19</u> und <u>20</u> $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{SiMe}_2\text{N}_3\text{H}$			
m/e	%(<u>19</u>)	%(<u>20</u>)	mögliche Zuordnung
393	3,7	2,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{SiMe}_2\text{N}_3\text{H}$ M^+
378	7,3	---	(M - Me)
377	4,7	100,0	(M - MeH)
363	---	21,6	(M - MeNH)
305	---	9,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiMe}_2$
289	---	17,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiCH}_2$
275	6,3	18,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}$
261	7,0	34,8	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2\text{SiH}$
247	---	8,7	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2$
232	100,0	2,7	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2$
218	21,3	1,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$
160	14,3	---	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$
147	84,1	12,4	$\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{H}$
130	32,0	30,8	$\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$
73	65,0	64,8	Me_3Si

Diskussion: Besonders die Ionen bei m/e 305, 289 und 247 sind für die für 20 beschriebene Struktur typisch (bezeichnend ihr Fehlen bei 19). Andererseits sprechen intensive Ionen bei m/e 218 und 160 für die für 19 postulierte Strukturformel. Hier ist auch der Schritt



durch einen intensiven metastabilen Peak bei 137 belegt; dieser Mechanismus erklärt die hohe Intensität des m/e 232 bei 19.

Versuch 42: Umsetzung von $(Me_3Si)_2NN(H)SiMe_2Cl$ 5 mit Hydrazin

Zu einer Suspension von 12 ml abs. Hydrazin (375 mmol) in 150 ml Ether tropft man bei -30° unter Rühren 50 ml 5 (181 mmol), wobei Hydraziniumchlorid ausfällt. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Destillation: bei $116-118^\circ/HV$ 30 g $(Me_3Si)_2NN(H)SiMe_2N_2H_2SiMe_2(H)NN(SiMe_3)_2$ 21 (60,5 mmol) = 67 %, farbloses Öl;

IR: $\nu_{NH} = 3350 \text{ cm}^{-1}$; MG kryoskop.: 485

1H -NMR: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Benzol und Ether

Bz: 10,5 (3); 12,4 (1)

E: 6,8 (3); 4,8 (1).

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>21</u>	$C_{16}H_{52}N_6Si_6$	497,2	ber 38,66	10,54	16,90
			gef 37,95	10,13	16,89

Versuch 43: Darstellung von $(MeOMe_2Si)_3N_2Li$ 34

Zu einer Lösung von 10 ml $(MeOMe_2Si)_3N_2H$ 3 (33,3 mmol) in 40 ml Ether tropft man 20,5 ml 1,63 m LiBu-Lösung in Hexan. Nach zweistündigem Refluxieren kristallisieren beim Abkühlen breite Spieße aus, die abdekantiert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Ether erhält man ca. 6 g $(MeOMe_2Si)_3N_2Li$ 34 (19,8 mmol) = 60 %;

an Luft brennbare Kristalle; in Ether gut löslich,

1H -NMR: Hz; iTMS :

Ether: 4,0; Benzol 13,7.

Nr.	Summenformel	M	C	H	N	Li
<u>34</u>	$C_9H_{27}N_2Si_3O_3Li$	302,5	ber 35,73	9,00	9,26	2,29
			gef 34,71	8,75	8,60	2,30

Versuch 44: Darstellung von Tos(Li)NN(SiMe₂OMe)₂ 37

Man bringt Lösungen von 6,42 g Tos(MeOMe₂Si)NN(H)SiMe₂OMe 29 (17,7 mmol) in 30 ml Pentan und 3,06 g Lithium-Bis(trimethylsilyl)amid (18,3 mmol) in 120 ml Pentan bei 20° zusammen. Bereits nach 10 min fällt ein farblo- ses Salz aus, das abgefrittet wird. Im Filtrat zeigt ein ¹H-NMR- Signal bei 3,2 Hz entstandenes (Me₃Si)₂NH.

Ausbeute: 3,3 g Tos(Li)NN(SiMe₂OMe)₂ 37 (9 mmol) = 51 %,
ein in organischen Medien unlösliches Tosylhydrazid

Nr.	Summenformel	M		C	H	N	Li
37	C ₁₃ H ₂₅ N ₂ Si ₂ O ₄ Li	368,5	ber	42,37	6,84	7,60	1,88
			gef	40,83	6,42	7,64	1,80

Versuch 45: Darstellung von (Me₃SiN₂LiSiMe₂)₂/Et₂O 36

In eine Lösung von 6,61 g (Me₃SiN₂HSiMe₂)₂ (20,65 mmol) 22a,b,c in 30 ml Ether tropft man unter Rühren 25,3 ml einer 1,63 m Lithiumbutyl-Lösung (41,3 mmol) in Hexan. Unter Erwärmen setzen Butan- entwicklung und Trübung der Lösung ein. Nach dreistündigem Refluxieren läßt man erkalten und dekantiert 6,5 g (Me₃SiNN(Li)SiMe₂)₂/Et₂O 36 (16 mmol) = 77,5 %, schöne farblose Kristalle. Aus der Mutterlauge kann man die restlichen 1,9 g (4,6 mmol) des Hydrazids gewinnen.

36 ist ein an Luft sofort entzündliches, in Ether gut und Benzol kaum lösliches Etherat. Wegen der hohen Reaktivität wurde die Analytik wie bei Versuch 24a durchgeführt:

Nr.	Summenformel	M	Analysen in %	
36	C ₁₄ H ₄₀ N ₄ Si ₄ O ₂ Li ₂	406,7	ber	gef
Li			3,41	3,40 ± 0,1 (acidimetr.)
Et ₂ O			18,23	17,60 ± 1,8 (NMR-spektr.)
N			13,79	13,50 ± 0,3 (bromatometr.)
				13,74 (Mikroanalyse)

Versuch 46: Darstellung von (TosNN(Li)SiMe₂)₂ 38

Zu einer Lösung von 6,3 g (TosNN(H)SiMe₂)₂ 33 (13 mmol) in 30 ml THF tropft man eine Lösung von 26 mmol Lithiumbutyl in 30 ml THF (!). So- fort zeigt sich unter schwachem Erwärmen Butanentwicklung; gegen Ende

fällt ein farbloses Salz aus. Man rührt noch 10 h bei 20° und isoliert dann

5,5 g $(\text{TosN}_2(\text{Li})\text{SiMe}_2)_2$ 38 (11 mmol) = 85 %; unlöslich in organischen Medien. Wegen der Instabilität des Salzes wurden keine Analysen angefertigt.

Versuch 47: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ / $0,5\text{Et}_2\text{O}$ 35 mit Jod

Zu einer Lösung von 2,81 g 35 (6,02 mmol) tropft man unter Rühren bei -78° 1,53 g Jod (6,02 mmol) in 40 ml Ether. Sofort entsteht eine Blaufärbung, entwickelt sich Stickstoff und schlägt sich ein farbloser Festkörper nieder. Nach 1 h sind 2,19 mmol (36,4 %) N_2 entstanden. Das ^1H -NMR zeigt 30,5 % $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 40, signalreiche Nebenprodukte, aber kein Me_3SiJ (47 Hz). 40 läßt sich nach viermaliger Destillation im Fiffi (zuerst bei 140°/HV, später bei 110°/HV) als reines Öl isolieren, das nach Wochen schmalzartig erstarrt. Ausbeute:

ca. 0,6 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 40 (1,59 mmol) = 26,4 %

^1H -NMR: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Benzol und Ether

Bz: 18,1 (6); 24,6 (1)

E: 16,8 (6); 23,7 (1)

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>40</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_5$	378,9	ber 44,38	11,17	7,39
			gef 43,27	10,94	7,27

Versuch 48: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ / $0,5\text{Et}_2\text{O}$ 35 mit Jodchlorid

In eine Lösung von 2,43 g 35 (5,32 mmol) in 20 ml Ether tropft man bei -78° unter Rühren 864 mg (5,32 mmol) JCl in 40 ml Ether. Unter Stickstoffentwicklung (1,54 mmol) bildet sich ein farbloser Niederschlag (LiJ). Das ^1H -NMR der Lösung zeigt bei Raumtemperatur ca. 30 % (der Protonen) unbekannte Signale neben Me_3SiCl , unzersetztem 35 und entstandenem 40 $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{SiMe}_2$ (s. Vers. 47) im relativen Molverhältnis ca. 4:2:1; Me_3SiJ tritt nicht auf.

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ wird wie in Versuch 47 isoliert und charakterisiert.

Versuch 49: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2/\text{O}, 5\text{Et}_2\text{O}$ 35
mit Kupfer(I)chlorid und Sauerstoff

Man vereinigt in einem Gabelstück bei -78° die Lösung von 3,78 g 35 (8,27 mmol) in 20 ml Ether und die Aufschlammung von 2,77 g sorgfältig getrocknetem CuCl (28 mmol) in 50 ml Ether. Sofort tritt eine tiefe Violettfärbung auf. Das Gemisch wird noch 1 h bei -40° gerührt, wobei stets ein - mittlerweile schwarzer - Niederschlag bleibt. Nach dem erneuten Kühlen auf -78° wird über P_2O_5 und KOH getrockneter Sauerstoff 2 h durch die Lösung geleitet. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt etwa 40 % (der Protonen) unbekannte Signale neben $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ und $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{SiMe}_2$ 40 im rel. Molverhältnis 3:1. Die bei Raumtemperatur herrlich grüne Lösung wird vom Niederschlag (LiCl , Cu_2O , CuCl) abdekantiert und der Ether abgezogen. Durch mehrmalige Destillation wird 40 wie bei Versuch 47 isoliert: 0,59 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 40 (1,55 mmol) = 18,8%

Versuch 50: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2/\text{O}, 5\text{Et}_2\text{O}$ 35
mit tert.-Butyl-dichloramin

Zu einer Lösung von 5,87 g 35 (12,6 mmol) in 20 ml Pentan tropft man bei -78° 1,79 g Me_3CNCI_2 (1,69 ml = 12,6 mmol) in 40 ml Pentan. Sofort färbt sich die Lösung schwarz. Nach 2 h bei -78° haben sich 8,43 mmol N_2 entwickelt (66,9%). Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt ca. 50 % 40 $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{SiMe}_2$ neben bisher unbekannten Signalen und sehr wenig Me_3SiCl . 40 wird wie in Versuch 47 isoliert und charakterisiert.

Versuche 51-63: Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2/\text{O}, 5\text{Et}_2\text{O}$ 35
mit Elementchloriden R_nECl_2 bzw. $\text{ClR}_n\text{EER}_n\text{Cl}$

Man setzt x mmol 35 mit x mmol der Elementverbindung R_nECl_2 , $\text{ClR}_n\text{EER}_n\text{Cl}$, $\text{R}_n\text{E}(\text{OMe})_2$ oder $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$ um, filtriert und isoliert die (außer 50 ($\text{ER}_n = \text{SnCl}_2$) und 57 ($\text{ER}_n = \text{Sn}$)) farblosen Produkte durch Sublimation oder Kristallisation. Die Ausbeuten betragen im allgemeinen 60-95 %. Als Produkte erhält man Ringverbindungen der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)_2\text{ER}_n$, $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)_2\text{E}_2\text{R}_{2n}$ oder $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)_2\text{COLiR}$.

Tabelle 11 zeigt Edukte, Reaktionsbedingungen und Produkte (mit Struktur, Schmelz- und Sublimationspunkten); die Tabellen 12/13 geben ^1H -NMR-Daten wieder, ^{11}B -, ^{14}N -, und ^{31}P -NMR-Daten finden sich im Kapitel 2.5., und die Massenspektren der Produkte sind im Anhang zusammengefaßt. Einzelne Anmerkungen zu den Versuchen s.u..

Analysen zu den Versuchen 51 - 63:

Nr.	Summenformel	M	C	H	N	Cl
<u>23</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_6\text{Cl}_2$	506,0	ber 33,24 gef 33,05	8,37 7,97	11,07 11,17	14,01 14,10
<u>24</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_6$	465,1	ber 41,32 gef 40,32	10,40 9,99	12,05 12,35	
<u>25</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_6$	465,1	ber 41,32 gef 41,02	10,40 9,45	12,05 11,68	
<u>47</u>	$\text{C}_{15}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{Si}_5\text{BO}$	448,8	ber 40,14 gef 39,21	10,10 9,69	12,48 12,49	
<u>48</u>	$\text{C}_{20}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{Si}_5\text{B}$	494,9	ber 48,54 gef 48,20	9,57 8,76	11,32 10,94	
<u>49</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_5\text{GeCl}_2$	550,5	ber 30,55 gef 30,67	7,69 6,75	10,17 10,10	12,88 12,80
<u>50</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_5\text{SnCl}_2$	596,6	ber 28,19 gef 27,94	7,10 7,18	9,39 9,36	11,89 11,75
<u>51</u>	$\text{C}_{22}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_5\text{Sn}$	639,9	ber 41,30 gef 40,62	9,45 9,09	8,76 8,54	
<u>52a, b</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_5\text{PCl}$	473,3	ber 35,73 gef 35,41	8,95 8,55	11,84 11,84	7,49 7,50
<u>53</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_5\text{S}_2$	471,1	ber 35,70 gef 34,91	8,99 8,67	11,89 11,98	13,61(S) 12,41(S)
<u>54</u>	$\text{C}_{21}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{Si}_5\text{OLi}$	519,0	ber 48,60 gef 46,97	9,13 8,46	10,80 10,04	
<u>55</u>	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Si}_6\text{O}$	585,3	ber 49,25 gef 48,83	9,65 9,08	9,57 10,00	
<u>57</u>	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_5\text{Sn}$	525,7	ber 31,99 gef 30,80	8,05 7,59	10,66 10,56	
<u>58</u>	$\text{C}_{20}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{Si}_5\text{P}$	515,0	ber 46,64 gef 46,95	9,20 8,98	10,88 10,24	
<u>61</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_5\text{O}_2$	463,0	ber 41,51 gef 41,71	9,15 9,17	12,10 12,14	

Zu Versuch 53: Nur in Benzol führt die Umsetzung zu den Produkten $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNNSiMe}_3)_2\text{SiMe}_2$ 24 und $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2)_2$ -Fünfringverbind. 25, in Ether s. Versuch 65. 24 und 25 werden wie bei Versuch 39 getrennt. Ausbeute relativ gering: 24 (7 %) und 25 (28 %). IR s. Anhang.

Zu Versuch 58: Bei der Reaktion von 35 mit PhCOCl fällt bei Erwärmen auf -30° LiCl aus. Als grauen Rückstand des Filtrats findet man das Salz $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2)_2\text{C}(\text{Ph})\text{OLi}$ 54 ($^1\text{H-NMR}$ s. Tab.13). Die Etherlösung von 54 versetzt man bei 25° mit Me_3SiCl . Nach 1 Tag fällt LiCl aus und wird abfiltriert. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisiert bei -78° $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2)_2\text{C}(\text{Ph})\text{OSiMe}_3$ 55 (Fünfringverbindung) aus, das sich nicht unzersetzt sublimieren läßt.

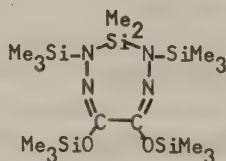
Zu Versuch 59: $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Sn}$ 57 zeigt im Massenspektrum nur das Monomere (s. Anhang), kryoskopisch in Benzol werden jedoch 1026 gefunden (ber. für $(\text{57})_2 = 1051,4$).

Zu Versuch 61: Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2)_2\text{PCl}$ 52a,b bei 35° ist kompliziert und läßt sich nicht zuordnen: in Hz:
Bz: 14,2; 15,2; 17,1; 18,4; 21,0; 22,0
E: 12,0; 15,3; 16,6; 18,0; 19,5; 27,0 z.T. mit Schultern
Bei höheren Temperaturen verändern sich die Signale, ab 100° tritt Zersetzung ein (Auftreten von Me_3SiCl).

Zu Versuch 63:

70 eV - Massenspektrum von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNNCOSiMe}_3)_2$ 61

m/e	%	mögliche Zuordnung
462	9,2	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNNCOSiMe}_3)_2$ M^+
447	3,8	($\text{M} - \text{Me}$)
434	1,2	($\text{M} - \text{CO}$)
347	24,3	($\text{M} - \text{Me}_3\text{SiNCO}$)
332	2,4	$\text{MeSi}(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{CO}$
275	3,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Si}_2\text{Me}_3$
232	4,8	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2$
218	0,6	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$
204	2,0	$(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{CN}$
188	4,4	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCO}$
147	10,5	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2$
130	20,2	$\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$
73	100,0	Me_3Si



$^1\text{H-NMR}$ von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNNCOSiMe}_3)_2$ 61 (Hz; iTMS; (Fl.verhältnis)):
 Bz: 13,2 (6); 17,1 (6); 16,1 (2);
 E: 5,8 (6); 17,2 (6); 10,1 (2).

Versuch 64: Darstellung von 1,5,5-Tris(trimethylsilyl) -
1,4-dimethylsilyleno - pentazen 60

Zu einer Lösung von 14,1 g (30,8 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ 0,5Et_2O 35 in 50 ml Ether tropft man unter Rühren bei -78° 2,55 ml Äthylnitrit EtONO (30,8 mmol) in 25 ml Ether. Sofort wird etwas Stickstoff entbunden. Beim Auftauen setzt sich ein feinkristalliner Niederschlag ab. Gesamtmenge N_2 : 5,4 mmol. Aus dem Filtrat zieht man im Vakuum alles Flüchtige ab (u.a. 14,2 mmol $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ laut $^1\text{H-NMR}$). Der wasserlösliche Niederschlag (2 g) erweist sich analytisch als ein Gemisch von 71,6 Gew.-% LiOEt (1,43 g = 27,5 mmol), 21,7 Gew.-% (0,44 g = 9 mmol) LiN_3 und 6,7 Gew.-% (0,13 g = 4,3 mmol) Li_2O . Gesamtanalyse:
 ber C 32,93 H 6,88 N 18,58 Li 15,86
 gef C 32,16 H 7,01 N 18,55 Li 16,00

LiOSiMe_3 wird weder im $^1\text{H-NMR}$ noch im IR gefunden. Der Rückstand des Filtrats zeigt im $^1\text{H-NMR}$ etwa 50 % 60. Man kann nur vorsichtig destillieren, da der Kolbeninhalt heftig schäumt. Bei $65-70^\circ$ geht im Fiffi eine farblose Flüssigkeit über, die nach Redestillation durchkristallisiert. Reines $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_5\text{SiMe}_2$ 60 sublimiert bei $64-66^\circ/\text{HV}$.

Ausbeute: 3,18 g $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_5\text{SiMe}_2$ 60 (9,14 mmol) = 30 %; Fp $39-41^\circ$

Physikalische Daten s. in Kapitel 3.3.3. (IR- und Massenspektrum s. Anhang)

Nr.	Summenformel	M		C	H	N
<u>60</u>	$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{Si}_4\text{N}_5$	347,8	ber	37,99	9,56	20,14
			gef	38,10	9,79	20,19

Versuch 65: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ 0,5Et_2O 35
mit Dimethyldichlorsilan in Ether

Zu einer Lösung von 8,34 g 35 (18,25 mmol) in 40 ml Ether tropft man bei 20° unter Rühren 5,0 ml Me_2SiCl_2 (41,1 mmol) und kocht danach 4 h rückfluß (vgl. Vers. 53). Dabei fällt LiCl aus. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt restlosen Umsatz von 35 und ca. 20 mmol unumgesetztes Me_2SiCl_2 . Aus dem Filtrat gewinnt man durch Destillation bei $125^\circ/\text{HV}$ ein farbloses Öl, das erst nach Wochen bei -30° kristallisiert. Fp -15 bis -10° .

Ausbeute: 7,9 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{H})-\text{SiMe}_2-(\text{Me}_3\text{Si})\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 18
(15,8 mmol) = 86,7 %; physikalische Daten und Strukturzuordnung
s. in Versuch 26.

Nr.	Summenformel	M	C	H	N	Cl
<u>18</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{Si}_6\text{Cl}$	501,6	ber 38,32	9,85	11,17	7,07
			gef 38,49	9,98	10,74	7,10

Versuch 66: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ 35 mit CO_2
und Trimethylchlorsilan

Durch eine Lösung von 5,66 g 35 (12,4 mmol) in 60 ml Ether läßt man unter Rühren über P_2O_5 getrocknetes CO_2 perlen. Die Lösung erwärmt sich schwach und wird nach 10 min stahlblau. Nach 30 min bricht man die Reaktion ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Es bleibt ein grauer Rückstand $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{SiMe}_3)\text{CO}_2\text{Li})_2$ 62.

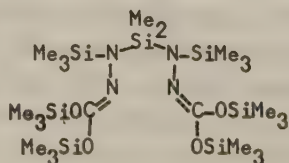
Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>62</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_5\text{O}_4\text{Li}_2$	508,9	ber 37,77	8,30	11,01
			gef 37,43	8,24	11,07

Man nimmt das Salz 62 erneut in Ether auf und versetzt bei 0° mit 5 ml Me_3SiCl (37,5 mmol). Sofort entsteht LiCl . Nach dem Abziehen des Ethers aus dem Filtrat verbleibt ein wachsartiger Festkörper, der aus Pentan bei -78° in Form breiter Spieße kristallisiert. Ausbeute: 4,2 g $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_2\text{CO}_2(\text{SiMe}_3)_3)_2$ 63 (6,56 mmol) = 53 %; Fp $90-94^\circ$
IR: KBr-Preßling: $\nu_{\text{N}=\text{C}} = 1699 \text{ cm}^{-1}$

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>63</u>	$\text{C}_{22}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{Si}_8\text{O}_4$	640,5	ber 41,26	9,92	8,75
			gef 40,27	9,48	8,95

70 eV - Massenspektrum von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_2\text{CO}_2(\text{SiMe}_3)_3)_2$ 63

m/e	%	mögliche Zuordnung
640	0,1	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_2\text{CO}_2(\text{SiMe}_3)_3)_2$ M^+
625	0,5	$\text{M} - \text{Me}$
349	63,2	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{CO}_2$
277	11,7	$\text{MeSi}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CO}_3$
276	10,1	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CO}_2$
221	7,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCO}_2\text{Me}$
147	81,0	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2$
133	8,2	Me_3SiCO_3
73	100,0	Me_3Si



Versuch 67: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2/\text{Et}_2\text{O}$ 35 mit CS_2 und Trimethylchlorsilan

Zu einer Lösung von 8,23 g 35 (18,0 mmol) in 25 ml Pentan tropft man bei 0° eine Lösung von 2,2 ml CS_2 (36,4 mmol) und 5,0 ml Me_3SiCl (37,5 mmol) in 10 ml Pentan zu. Der sofort ausfallende Festkörper löst sich im Verlauf einer Stunde wieder. Nach 1 Tag setzt sich LiCl ab. Man entfernt alles Flüchtige im Vakuum und destilliert den Rückstand (Umkristallisieren gelang nicht) bei 90°/HV. Man erhält im Fiffi das Gemenge eines gelben Öls und farbloser Nadeln, in der Kühlfalle etwa 2 mmol $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ (18,7 Hz). Die Redestillation liefert:

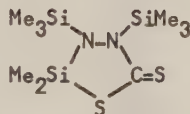
65-70°/HV 1,3 g 64 (4,2 mmol) = 23 % $\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3 \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{S}-\text{C}=\text{S} \end{array}$ 64
 farblose Nadeln Fp 68-70°
 IR: keine $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Bande

72-85°/HV 2,5 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{S})\text{SSiMe}_3$ 65
 (6,3 mmol) = 35 %; gelbliche Kristalle
 Fp 61-63; IR: keine $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Bande

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>64</u>	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_3$	308,7	ber 35,02 gef 34,30	7,84 7,24	9,07 9,10
<u>65</u>	$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_4\text{S}_2$	396,9	ber 39,34 gef 38,52	9,14 8,67	7,06 7,25

70 eV - Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_2$ 64

m/e	%	mögliche Zuordnung	
308	89,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_2$	M^+
293	27,0	(M - Me)	
235	2,4	$\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_2$	
232	0,8	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2$	
171	5,0	$\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{CSiMe}_2$	
162	32,4	$\text{N}_2\text{CS}_2\text{SiMe}_2$	
130	48,1	$\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$	
105	2,2	Me_3SiS	
100	8,3	MeSiNSiMe	
73	100,0	Me_3Si	



$^1\text{H-NMR}$: Hz, iTMS; (Flächenverhältnis); in Benzol und Ether

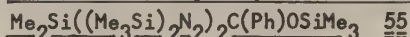
64 : Bz: 12,0 (3); 15,5 (2); 23,2 (3)

E: 13,4 (3); 22,5 (2); 29,6 (3)

65 : Bz: 16,9 (2); 30,0 (1); 31,6 (1)

E: 16,8 (2); 29,5 (1); 30,5 (1)

Versuch 68: Thermische Umlagerung der Fünfringverbindung



2,17 g 55 (3,7 mmol) werden in 20 ml Benzol gelöst und in einem Bombenrohr 4 h auf 190° erhitzt. Nach dem Abziehen des Benzols kristallisiert man den zähen Rückstand aus wenig Ether um: Ausbeute:

1,6 g $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNNSiMe}_3)_2\text{C}(\text{Ph})\text{OSiMe}_3$ 56 (2,7 mmol) = 74 % farblose Kristalle Fp $75-77^\circ$; Sbp $120^\circ/\text{HV}$; (Sechsringverbindung).

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Benzol und Ether

Bz: 8,9 (6); 14,6 (6); 18,4 (3); 42,2 (2)

E: 2,6 (6); 12,1 (6); 15,3 (3); 35,1 (2) (vgl. Tab. 12)

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>56</u>	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Si}_6\text{O}$	585,3	ber 49,25	9,65	9,57
			gef 49,22	9,32	10,14

Versuch 69: Zur Kinetik der thermischen Umlagerung von 55

55 wird in Tetralin gelöst, in ein NMR-Rohr gebracht, und die Abnahme von 55 bei der Thermolysetemperatur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt.

154°C		160°C		171°C	
min	% <u>55</u>	min	% <u>55</u>	min	% <u>55</u>
100	57,0	30	77,2	15	79,5
120	53,5	90	44,2	45	33,5
140	44,6	120	37,5	60	30,0
170	43,6	165	24,1	85	18,1
190	30,0				
220	34,3				
340	23,7				

Aus den Logarithmen dieser Meßdaten wurden graphisch die Halbwertszeiten bzw. Geschwindigkeitskonstanten (1. Ordnung) ermittelt:

t°C	T°K	sec	k sec ⁻¹	log k	T ⁻¹ sec ⁻¹
154	427	7740	1,292 10 ⁻⁴	-3,8887	2,342 10 ⁻³
160	433	4680	2,137 10 ⁻⁴	-3,6702	2,309 10 ⁻³
171	444	2040	4,902 10 ⁻⁴	-3,3096	2,252 10 ⁻³

Diese Werte führen graphisch (s. Abb 4) zu den Aktivierungsparametern (s. Tabelle 14) der Reaktion.

Versuch 70: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNNSiMe}_3)_2\text{SiCl}_2$ 23 mit Methylmagnesiumjodid

In einem Bombenrohr versetzt man 470 mg 23 (0,93 mmol) mit 20 ml einer 1,17 m Lösung von MeMgJ in Ether (23,4 mmol) und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nach dem Abschmelzen erhitzt man 6 h auf 90°, wobei sich ein Niederschlag bildet. Danach nimmt man das Produkt in Benzol auf, zerstört überschüssiges MeMgJ mit 0,85 ml Methanol (21 mmol) unter Rühren, wobei CH₄ entsteht, und filtriert anschließend. Aus dem Filtrat gewinnt man durch zweimalige Sublimation bei 110°/HV etwa 200 mg $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNNSiMe}_3)_2\text{SiMe}_2$ 24 (43%), farblosen Kristallen, die durch NMR-Vergleich identifiziert werden (s. Versuch 39). Fp 208°

Versuch 71: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)_2\text{PPh}$ 58 mit Schwefel

2,69 g 58 (5,22 mmol) und 170 mg S₈ (5,3 mmol) werden in 40 ml Benzol 1 Tag am Rückfluß gehalten. Das ¹H-NMR zeigt quantitativen Umsatz. Man zieht Benzol ab und kristallisiert den Rückstand aus Ether um:

2,3 g $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)_2\text{P(S)Ph}$ 59 (4,2 mmol) = 81 % farblose Kristalle; Fp 97-99°; Sp 105-110°; (Fünfringverbindung)

Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>59</u>	$\text{C}_{20}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{Si}_5\text{PS}$	547,1	ber 43,91	8,66	10,24
			gef 43,60	8,59	10,44

¹H-NMR: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Toluol und Ether

Tol: 0 (3); 2,5 (3); 22,1 (2)*; 30,2 (3); 32,9 (3)

E: -1,7(3); 1,3 (3); 21,7 (2)*; 24,0 (3); 24,5 (3)

*unter -30° 2 Signale: $\delta_{\text{C}}: 2$ Hz; keine wesentliche Veränderung der Spektren bis zu +170°.

Versuch 72: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)_2\text{Sn}$ 57 mit FeCl_3

Man bringt 1,72 g 57 (3,28 mmol) in 20 ml Ether mit 1,06 g wasserfreiem Eisen(III)chlorid (6,53 mmol) bei 20° zur Reaktion. Sofort entsteht -ohne N_2 -Entwicklung- eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich bald ein hellbraunes Salz (FeCl_2 ?) absetzt. Aus dem Filtrat entfernt man im Vakuum den Ether und sublimiert bei 120°/HV gelbe Kristalle.

^1H -NMR in Benzol: 13,0 Hz (?) und 17,4 Hz (50) etwa gleich intensiv.

Durch Umkristallisieren aus Pentan gewinnt man

0,3 g $\text{Me}_2\text{Si}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ 50 (0,5 mmol) = 15,3 %; gelbe Kristalle, identifiziert durch ^1H -NMR.

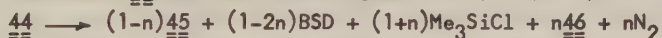
Versuch 73: Thermolyse von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ 44 unter Sublimationsbedingungen

7,14 g 44 (10,4 mmol) erhitzt man bei "ziehender" HV-Pumpe unter Ruhren auf 120°. Unter Rotfärbung und Aufschäumen tritt der Zerfall ein. Dabei sublimieren orangefarbene Kristalle an die Kolbenwand, während sich in einer -195° kalten Falle blaues $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (BSD) zeigt. Entwickelter Stickstoff wird direkt in die Töpleranlage gepumpt und dort gemessen. Nach 30 min ist die Reaktion beendet. Die Kühlfalle enthält 12,3 mmol Me_3SiCl (bestimmt durch Chloridtitration) und 3,2 mmol BSD (qualitativ ermittelt durch ^1H -NMR, quantitativ durch Oxidation mit Chinon und anschließende N_2 -Messung) neben 0,9 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (TrSH) (^1H -NMR-spektroskopisch). Der Kolbeninhalt wird in Ether gelöst. Dabei bleibt ein farbloser Rückstand von 170 mg SnCl_2 (0,9 mmol) (Sn(II) jodometrisch, Chlorid nach Volhard). In der orangefarbenen Lösung findet man -laut ^1H -NMR gegen Benzol als Standard- 6,7 mmol $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl})_n$ 45 und 2,8 mmol $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{Sn}$ 46 neben 1,2 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (TrSH). 45 und 46 werden durch fraktionierte Sublimation isoliert.

Aus diesen Meßwerten ergibt sich folgende Gesamtbilanz (in mmol und %, bezogen auf eingesetztes $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ 44):

Produkt	gef. mmol	gef. %	ber.** %	Me ₃ Si mmol	Sn mmol	Cl mmol	N mmol
Me ₃ SiCl	12,3	118,2	117	12,3	---	12,3	---
BSD	3,2	30,8	31	6,4	---	---	6,4
TrSH	2,1	20,2	24	6,3	---	---	4,2
SnCl ₂	0,9	8,7	9	---	0,9	1,8	---
<u>45</u>	6,7	64,4	65	20,1	6,7	6,7	13,2
<u>46</u>	2,8	26,9	26	16,8	2,8	---	11,2
N ₂	3,0	28,8	29	---	---	---	6,0
				61,9	10,4	20,8	41,2 mmol gesamt
				62,4	10,4	20,8	41,6 mmol einges.

** Den berechneten %-Zahlen der Gesamtbilanz liegen folgende Annahmen zugrunde: 44 zerfällt zu 91% gemäß (42a,b) (s.Kap. 2.5.5b):

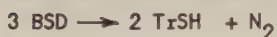


Durch Vergleich mit den Meßwerten ergab sich: $n = 0,3 \pm 0,1$

Die restlichen 9% 44 zerfallen gemäß (43) (s.Kap. 2.5.5b):



Das aus (42a,b) resultierende BSD thermolysiert zu 20% gemäß



Versuch 74: Thermolyse von ((Me₃Si)₃N₂)₂SnCl₂ 44 im Bombenrohr ohne Lösungsmittel

3,20 g 44 (4,7 mmol) erhitzt man im Bombenrohr 2 h auf 120°. Man untersucht die Zersetzungsprodukte wie bei Versuch 73. Naturgemäß findet man kein BSD. Aus den Meßwerten ergibt sich folgende Gesamtbilanz:

Produkt	gef. mmol	gef. %	ber.** %	Me ₃ Si mmol	Sn mmol	Cl mmol	N mmol
Me ₃ SiCl	5,2	110,5	111	5,2	---	5,2	---
TrSH	2,3	49,0	51	6,9	---	---	4,6
SnCl ₂	0,6	12,8	13	---	0,6	1,2	---
<u>45</u>	2,9	61,7	62	8,7	2,9	2,9	5,8
<u>46</u>	1,1	23,4	25	6,6	1,1	---	4,4
N ₂	1,7	36,2	38	---	---	---	3,4
				27,4	4,6	9,3	18,2 mmol gesamt
				27,9	4,7	9,3	18,7 mmol einges.

** Den berechneten %-Zahlen liegen folgende Annahmen zugrunde:

44 zerfällt zu 87% gemäß (42a,b) (mit $n = 0,3 \pm 0,1$), zu 13% gemäß (43).

BSD thermolysiert vollständig zu TrSH. (vgl. bitte Versuch 73).

Versuch 75: Thermolyse von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ 44 in Benzol

Man erhitzt eine Lösung von 2,71 g 44 (3,96 mmol) in 10 ml Benzol im Bombenrohr auf 120°. Dabei entstehen 0,3 mmol N_2 (7,6 %) und ein farbloser Niederschlag (ca. 550 mg SnCl_2 = 2,9 mmol = 72 %). Laut $^1\text{H-NMR}$ findet man in der Lösung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (TrSH) (6,1 mmol = 154%), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl}$ 45 (0,9 mmol = 23 %) und Me_3SiCl (1,2 mmol = 30 %) neben zahlreichen kleineren Signalen. $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{Sn}$ 46 und BSD treten nicht auf.

Ergebnis: 44 zerfällt zu ca. 30 % gemäß (42a) (s.Kap.2.5.5b) und zu 70 % gemäß (43) (s.Kap. 2.5.5b und vgl. Versuch 73).

Versuch 76: Radikalischer Zerfall von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ 44

Man versetzt bei 0° eine Lösung von 44 in Ether mit einer katalytischen Menge kurz getrocknetem Benzoylperoxid. Sofort tritt eine Trübung auf, die sich im Verlauf einer Stunde zu einem Niederschlag verdichtet, während sich die Lösung entfärbt. Qualitativ werden ausschließlich SnCl_2 und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ nachgewiesen.

Versuch 77: Umsetzung von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ mit Alkalimetallen

Man rührt eine etherische Lösung von 44 $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ mit Natrium-(bzw.Kalium)stücken. Nach oft tagelanger Anlaufzeit setzt plötzlich rascher Zerfall von 44 unter Entfärbung ein, ohne daß N_2 entsteht. In der Lösung findet man $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$, während im grauen, an Luft brennbaren (vmtl. Na bzw. K) Niederschlag Sn(II) jodometrisch nachgewiesen wird. Die Bildung von Sn(0) und NaCl bzw. KCl läßt sich nicht ausschließen.

Versuch 78: Umsetzung von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ 44 mit Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD)

520 mg 44 (0,76 mmol) werden bei -78° in 5 ml 0,7 m BSD-Lösung eingebracht (3,5 mmol). Man füllt die Gesamtlösung in ein Bombenrohr und zieht bei -40° den Ether ab. Nach dem Abschmelzen bringt man die Bombe rasch in ein 100° heißes Ölbad. Nach 1 h zeigt eine $^1\text{H-NMR}$ -Probe neben den üblichen BSD-Thermolyseprodukten $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H})$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ restliches 44 neben Me_3SiCl und entstande-

nem $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{Sn}$ 46 im Molverhältnis etwa 1:2:1 (also 50 % 46). Nach dem Abdestillieren der BSD-Thermolyseprodukte bis 90°/HV lassen sich 44 und 46 im Gemisch durch Kristallisation aus Ether gewinnen und ^1H -NMR-spektroskopisch identifizieren.

Versuch 79: Umsetzung von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{Sn}$ 46 mit Zinn(II)chlorid

Man erhitzt ein feines Gemenge von 2,65 g 46 (4,3 mmol) und 0,82 g SnCl_2 (4,3 mmol) unter Rühren 4 h auf 130°. Nach dem Erkalten nimmt man den löslichen Teil des Produkts in Benzol auf. Das ^1H -NMR zeigt $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl}$ 45 etwa im Molverhältnis 3:1. Nach Abziehen des Benzols gewinnt man durch Sublimation bei 155-165°/HV 0,8 g $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnCl}$ 45 (2 mmol) = 23 %.

Versuch 80: Umsetzung von $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{Sn}$ 46 mit Hexachlortäthan

Zu einer Lösung von 3,38 g 46 (5,5 mmol) in 15 ml Ether tropft man bei 20° 1,51 g C_2Cl_6 (6,4 mmol) in 20 ml Ether. Nach wenigen Minuten fällt farbloses SnCl_2 aus. Das ^1H -NMR zeigt nach 1 h $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ 44, 46 und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ im Molverhältnis 1:2:18. Nach einem Tag enthält die jetzt zitronengelbe Lösung kein 46, etwa 0,6 mmol 44 und 10 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$. Man isoliert in der Fritte 850 mg SnCl_2 (4,5 mmol = 82 %). Nach dem Abkondensieren von Ether und C_2Cl_4 destilliert man bei 25-40°/HV ein Gemisch von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und unumgesetztem C_2Cl_6 . Aus dem Rückstand gewinnt man durch Umkristallisieren 200 mg $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SnCl}_2$ 44 (0,3 mmol = 5,5 %). Durch Destillation des Kondensats bei Normaldruck lassen sich bei 120° einige Tropfen C_2Cl_4 (Tetrachlortäthen) gewinnen, die durch IR-Vergleich mit der käuflichen Substanz identifiziert werden.

Versuch 81: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2/0,5\text{Et}_2\text{O}$ 35 mit Phenylsulfonylazid

Zu einer Lösung von 9,05 g 35 (19,8 mmol) in 30 ml Ether tropft man langsam unter Rühren bei -78° 5,42 ml Phenylsulfonylazid (39,6 mmol) in 20 ml Ether. Sofort färbt sich die Lösung dunkel und entsteht Stickstoff. Das anfängliche Braun geht nach ca. einem Drittel des Umsatzes in ein sattes Grün über. Gegen Ende rührt man noch 2 h bei -78°, bis sich ein farbloses Salz niederschlägt. Es sind 36,4 mmol N_2 (92 %)

entstanden. Der Niederschlag läßt sich bei -65° in einer Kuhlfrütte abtrennen, reinigen und anhand von $^1\text{H-NMR}$ ($-3,5$ Hz in THF) und Analysen als $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Li})\text{SO}_2\text{Ph}$ identifizieren:

Summenformel	M		C	H	N	Li
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NSO}_2\text{Li}$	207,2	ber	52,16	6,81	6,76	3,35
		gef	50,90	6,34	6,88	3,30

Das Filtrat ist klar und giftgrün. Doch beim Einengen bei -40° fällt weiteres Lithiumsalz aus. Erneutes Abfrüten und Einengen des Filtrats führen lediglich zum gleichen Ergebnis. In der Lösung liegt somit $(\text{Me}_3\text{Si-N=N-})_2\text{SiMe}_2$ 66 nicht rein vor, verrät sich aber durch den von BSD bekannten typischen Geruch, das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in Pentan: 11,9 Hz und 12,7 Hz im Verhältnis 3:1), die charakteristische Farbe (767 nm) und die thermische Empfindlichkeit: So verschwinden bei Raumtemperatur langsam die $^1\text{H-NMR}$ -Signale und die blaugrüne Farbe.

Bei Sublimationsversuchen bei 0 bis $20^{\circ}/\text{HV}$ erhält man lediglich die Thermolyseprodukte von $(\text{Me}_3\text{Si-N=N-})_2\text{SiMe}_2$ 66 (vgl. Versuch 87). 66 läßt sich bei -78° auch in 2 Wochen nicht aus der (mit $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Li})\text{SO}_2\text{Ph}$ angereicherten) Lösung auskristallisieren.

Versuch 82: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ 0,5Et_2O 35 mit Phenylsulfonylazid und Trimethylchlorsilan

Man verfährt wie bei Versuch 81; gegen Ende des Umsatzes tropft man dann bei -78° eine entsprechende Menge Me_3SiCl zu (hier 39,6 mmol). Ab -60° kann man anhand $^1\text{H-NMR}$ eine langsame Reaktion beobachten. Man rührt 4 h bei -50° , wobei LiCl ausfällt. Man filtriert in einer Kuhlfrütte und zieht den Ether ab, um den graugrünen Rückstand in Pentan aufzunehmen. Dabei bleibt restliches LiCl weitgehend zurück, während das gebildete $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSO}_2\text{Ph}$ (19,2 Hz in Pentan) zusammen mit 66 in Lösung geht. Es läßt sich nun aber bei -78° nur zu einem kleinen Teil auskristallisieren, so daß man auch nach diesem Verfahren nur eine verunreinigte Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si-N=N-})_2\text{SiMe}_2$ erhält.

Versuch 83a,b: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ Et_2O 36 mit Phenylsulfonylazid

a) in Ether: Zu einer Lösung von 4,8 g 36 (11,8 mmol) in 50 ml Ether tropft man bei -78° unter Rühren 3,2 ml PhSO_2N_3 (23,6 mmol) in 10 ml

Ether. Unter Stickstoffentwicklung entsteht eine tiefgrüne Farbe, die nach etwa der Hälfte des Umsatzes in Braun übergeht, bis schließlich ein dunkler Festkörper ausfällt. Während der zweiten Hälfte der Reaktion wird kein weiterer N_2 entbunden; Gesamtmenge N_2 : 9,2 mmol = 39 %. Nach Abziehen des Ethers bei -40° wird bei "ziehender" HV-Pumpe unter sachtem Steigern der Temperatur versucht, Reaktionsprodukte aus dem Festkörper abzusublimieren. Bei $+15^\circ$ setzt schlagartig ein exothermer Zerfall ein. Eine Explosion wird vermieden, da entstehende Gase einerseits durch die Ölpumpe abgezogen und andererseits im 10l-Vorvakuumkolben abgefangen werden. Unter den flüchtigen Zersetzungsprodukten findet man in geringer Ausbeute farblose Nadeln $PhSO_2SO_2Ph$ (Sp: $80-100^\circ$), die durch Analyse und Massenspektrum identifiziert werden. Der unter den Bedingungen gesinterte Rückstand ist gänzlich unlöslich und nicht identifizierbar.

b) in THF: Entsprechend setzt man bei -78° in 70 ml THF 8,87 mmol 36 mit 2,43 ml $PhSO_2N_3$ (17,74 mmol) um. Dabei zeigt sich anfangs der gleiche Verlauf wie in Ether, der dunkle Festkörper geht allerdings bei -30° in Lösung. Diese Lösung zeigt die für Bis(silyl)diimine typische grüne Reaktionsfarbe und hat den charakteristischen BSD-Geruch. Bei -10° fällt ein farbloses Salz aus, wobei es sich um $(PhSO_2NLi)_2SiMe_2$ handeln könnte:

Summenformel	M		C	H	N	Li
$C_{14}H_{16}N_2SiLi_2S_2O_4$	382,4	ber	43,97	4,22	7,33	3,63
		gef	42,61	4,36	7,80	3,60

N_2 -Bilanz: Insgesamt entstehen 16,83 mmol N_2 (95 %), davon 2,8 mmol bei -78° , 8,1 mmol bei -30° und 5,9 mmol bei -10° .

Aus dem Filtrat zieht man bei -25° THF ab und versucht, den festen grünen Rückstand unter gelindem Steigern der Temperatur im HV zu sublimieren. Dabei zeigt sich kein gefärbtes Sublimat; bei $45^\circ/HV$ bilden sich farblose Kristalle aus, die im 1H -NMR-Spektrum als die Verbindung $(Me_3Si)_2N_4SiMe_2$ 69 erkannt werden. Im Rückstand wird laut 1H -NMR kein $PhSO_2N(Li)SiMe_3$ gefunden.

Versuch 84: Umsetzung von (MeO_{Me}₂Si)₃N₂Li 34 mit Phenylsulfonylazid

Zu einer Lösung von 4,10 g 34 (13,5 mmol) in 40 ml Ether tropft man bei -78° 1,85 ml PhSO₂N₃ (13,5 mmol). Es zeigt sich keine Reaktion. Bei ca. -50° setzt unter kurzzeitiger Grünfärbung eine rasche N₂-Entwicklung ein (ca. 16 mmol). Bei -30° fällt schließlich ein farblo- ses Salz aus, das abgefrittet wird. Ausbeute:

3 g PhSO₂N(Li)SiMe₂OMe (13,4 mmol) = 99 %.

Summenformel	M	C	H	N	Li
C ₉ H ₁₄ NSO ₃ LiSi	223,2	ber 47,43	6,33	6,28	3,11
		gef 46,17	5,90	6,29	3,10

¹H-NMR (in Ether): -3,2 Hz

Das Filtrat enthält laut ¹H-NMR: 3,2 mmol (MeO_{Me}₂Si)₄N₂ 14 (47%) (bei 12,9 Hz), 3,7 mmol (MeO_{Me}₂Si)₃N₂H 3 (41%) (bei 9,3 Hz, 4,9 Hz) und vmtl. 1,6 mmol (MeO_{Me}₂Si)₂NH (12%) (bei 5,8 Hz). Nach der Destil- lation der leichteren Fraktionen im Bereich 20-50°/HV sublimiert man bei 85-90°/HV 0,9g (MeO_{Me}₂Si)₄N₂ 14 (2,34 mmol) = 34,7 %, farblose Kristalle, Fp 230°

Nr. Summenformel	M	C	H	N
<u>14</u> C ₁₂ H ₃₆ N ₂ Si ₄ O ₄	384,8	ber 37,46	9,43	7,28
		gef 36,78	8,68	7,15

¹H-NMR: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Benzol und CCl₄
Bz: 21,5 (2); 201 (1). CCl₄: 12,9 (2); 200 (1).

Versuche 85, 86: Zur Thermolyse von (MeO_{Me}₂Si)₂NN(Li)Tos 37
und (Tos(Li)N₂SiMe₂)₂ 38

Erhitzt man 37 bzw. 38 bei "ziehender" HV-Pumpe, so tritt bei 70-80° schlagartig ein exothermer Zerfall unter heftiger N₂-Entwicklung ein. Dabei kondensiert eine Ubelriechende gelbe Flüssigkeit an den Glas- wänden. Sie kann massenspektroskopisch als das Gemisch von p-Tolyl-SO-SO_m-p-Tolyl (mit m,n = 0;1;2) identifiziert werden. Im Falle 37 läßt sich ferner ¹H-NMR-spektroskopisch Me₂Si(OMe)₂ nach- weisen. Der unter diesen Bedingungen gesinterte Rückstand enthält 1-3 % N.

Versuch 87: Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl) -
1,4-dimethylsilyleno - tetrazen 69

Eine ca. 20 mmol $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-)_2\text{SiMe}_2$ 66 enthaltende Etherlösung wird 7 h rückflußgeköcht, bis sie nahezu farblos ist. Dabei entstehen 9,3 mmol N_2 (etwa 47 %). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung zeigt Signale bei 3,6 Hz, 5,8 Hz, 8,9 Hz, 11,8 Hz, 12,4 Hz, 14,7 Hz, 15,5 Hz, 17,8 Hz u.a.. Die Signale bei 14,7 und 15,5 Hz deuten auf 69 hin (18,5 % der Protonen). Die Destillation liefert:

42 -46°/HV 670 mg $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{SiMe}_2$ 69 (2,6 mmol) = 13 %
 farblose Plättchen; Fp 88-89°
 physikal. Daten s. in Kap. 3.3.3. (Tab.16)
 und Anhang (Massenspektrum und IR-Spektrum).
 90-130°/HV 3,5 g farblose Flüssigkeiten; noch nicht identifiziert

Nr.	Summenformel	M		C	H	N
<u>69</u>	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}_3$	260,6	ber	36,88	9,28	21,50
			gef	37,01	9,29	21,27

Versuch 88: Thermolyse von 1,4 -Bis(trimethylsilyl) -
1,4-dimethylsilyleno - tetrazen 69

Man erhitzt 827,2 mg $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{SiMe}_2$ 69 (3,18 mmol) in 10 ml Benzol in einem Bombenrohr 3 h auf 180°. Man töplert danach 0,089 mmol N_2 (2,8 %). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt quantitativen Umsatz. Das Benzol wird abgezogen und der Rückstand destilliert:

50 -52°/HV 760 mg $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ 70 (2,9 mmol) = 92 %
 farblose Flüssigkeit; Fp 0 - 5°; MS s. im Anhang
 IR: $\nu_{\text{asN}_3} = 2142 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{sN}_3} = 1317 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{Si-N}} = 544 \text{ cm}^{-1}$.

Nr.	Summenformel	M		C	H	N
<u>70</u>	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}_3$	260,6	ber	36,88	9,28	21,50
			gef	36,84	8,90	20,44

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Benzol und Ether
 Bz: 11,8 (3); 13,8 (1);
 E: 15,7 (3); 22,7 (1).

Versuch 89: Zur Kinetik der Thermolyse des silylierten Tetrazens 69

In Benzol- bzw. Etherlösungen wird die Abnahme der Konzentration von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{SiMe}_2$ bei der Thermolysetemperatur $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch verfolgt:

125°C in E		130°C in Bz		135°C in E		140°C in Bz		150°C in Bz	
min	%69	min	%69	min	%69	min	%69	min	%69
61	80,8	140	54,5	20	87,8	15	72,7	5	80,4
123	69,2	190	40,2	50	64,6	30	69,0	20	47,5
161	59,6	240	28,5	80	47,6	45	48,3	36	28,1
221	54,2	290	19,0	110	41,6	60	32,0	49	16,3
280	36,8	330	14,6	150	27,7	72	28,9		
340	31,8			182	20,3	100	20,0		
400	27,3								

Aus den Logarithmen dieser Meßdaten wurden graphisch die Halbwertszeiten bzw. Geschwindigkeitskonstanten (1. Ordnung) ermittelt:

t°C	T°K	sec	k sec ⁻¹	log k	T ⁻¹ sec ⁻¹
125	398	12120	8,250 10 ⁻⁵	-4,0835	2,513 10 ⁻³
130	403	5760	1,736 10 ⁻⁴	-3,7604	2,481 10 ⁻³
135	408	4470	2,237 10 ⁻⁴	-3,6503	2,451 10 ⁻³
140	413	2490	4,016 10 ⁻⁴	-3,3962	2,421 10 ⁻³
150	423	950	1,053 10 ⁻³	-2,9777	2,364 10 ⁻³

Diese Werte führen graphisch zu den Aktivierungsparametern (s. Abb 6 und Tabelle 17) der Reaktion.

Versuch 90: Thermolyse von 1,5,5 -Tris(trimethylsilyl) -
1,4 -dimethylsilyleno - pentazen 60

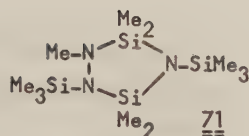
Man erhitzt in einem Bombenrohr 522,3 mg $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_5\text{SiMe}_2$ 60 (1,51 mmol) in 10 ml Benzol 2 h auf 160°. Dabei entstehen 1,46 mmol N_2 (96,8 %). Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt quantitativen Umsatz. Nach Abziehen des Benzols destilliert man:

60-65°/HV 430 mg 71 (1,34 mmol) = 89 %

farblose Flüssigkeit

IR: keine Bande im ν_{NH} -Bereich

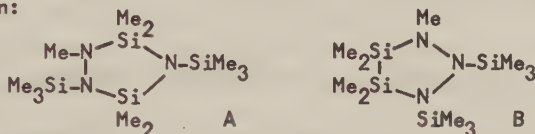
Massenspektrum s. im Anhang



Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>71</u>	$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Si}_4$	319,8	ber 41,32 gef 41,94	10,40 9,81	13,14 13,31

$^1\text{H-NMR}$: Hz; iTMS; (Flächenverhältnis); in Benzol und Methylenchlorid
 Bz: 8,1 (3); 10,3 (2); 13,6 (3); 16,5 (2); 155 (1);
 Me: 5,9 (3); 7,2 (3); 9,6 (2); 12,8 (2); 153 (1).

Die physikalischen Daten verlangen die Erörterung zweier denkbarer Strukturformeln:



Die hohe thermische Stabilität (bis über 200°) spricht gegen das Triazan B. Bei der Hydrolyse von 71 in etherischer HCl entsteht kein N_2 , und das $^1\text{H-NMR}$ zeigt Signale bei 23,2 Hz (Me_3SiCl), 37,8 Hz(?) und 45,3 Hz (Me_2SiCl_2), während $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ (32,9 Hz) offenbar nicht gebildet wird. 71 ist also mit A identisch.

Die Thermolyse in Ether verläuft rascher; ihr Verlauf konnte bisher noch nicht geklärt werden.

Versuch 91: Zur Kinetik der Thermolyse des silylierten Pentazens 60

In Benzol- bzw. Toluollösungen wird die Abnahme der Konzentration von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_5\text{SiMe}_2$ 60 bei der Thermolysetemperatur $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch verfolgt:

100°C/Bz	115°C/Bz	115°C/To	130°C/Bz	140°C/To	150°C/Bz
min % <u>60</u>	min % <u>60</u>	min % <u>60</u>	min % <u>60</u>	min % <u>60</u>	min % <u>60</u>
405 52,7	110 39,8	70 56,3	25 43,0	5 58,1	5 38,8
590 45,2	180 21,2	130 31,8	50 15,0	10 35,6	10 14,7
830 29,4	221 10,5	170 20,9	60 9,8	15 22,4	
1160 17,7		220 10,7		20 14,4	

Aus den Logarithmen dieser Meßdaten wurden graphisch die Halbwertszeiten bzw. Geschwindigkeitskonstanten (1. Ordnung) ermittelt:

t°C	T°K	sec	k sec ⁻¹	log k	T ⁻¹ sec ⁻¹
100	373	22670	4,411 10 ⁻⁵	-4,3555	2,681 10 ⁻³
115	388	4620	2,165 10 ⁻⁴	-3,6646	2,577 10 ⁻³
130	403	1110	9,009 10 ⁻⁴	-3,0453	2,481 10 ⁻³
140	413	408	2,451 10 ⁻³	-2,6107	2,421 10 ⁻³
150	423	192	5,208 10 ⁻³	-2,2833	2,364 10 ⁻³

Diese Werte führen graphisch zu den Aktivierungsparametern der Reaktion (s. Abb. 6 und Tabelle 17).

Versuch 92: Methanolyse des silylierten Tetrazens 69

Man bringt bei verschiedenen Temperaturen Lösungen von (Me₃Si)₂N₄SiMe₂ 69 in Pentan (x mmol 69) mit einem großen Überschuß abs. MeOH (100x mmol) zur Reaktion. Erst wird entstandener N₂ getöplert, dann werden N₂H₄ bromatometrisch, NH₃ nach Kjeldahl und HN₃ durch Oxidation mit Cer(IV)sulfat und anschließende N₂-Messung bestimmt:

t°C	x mmol 69	Produkte in mmol und (%)			
		N ₂	N ₂ H ₄	NH ₃	HN ₃
-30	4,12	2,14 (51,8),	2,29 (55,5),	1,78 (43,1),	1,64 (39,8)
-10	3,26	1,78 (54,6),	1,97 (60,5),	1,34 (41,2),	1,41 (43,3)
+20	2,30	1,24 (53,9),	1,31 (57,0),	1,07 (46,5),	0,98 (42,6)

Versuch 93: Umsetzung des silylierten Tetrazens 69 mit CF₃COOH

In eine Lösung von x mmol (Me₃Si)₂N₄SiMe₂ 69 in 20 ml CH₂Cl₂ tropft man bei -78°C langsam 8x mmol 0,5 m Trifluoressigsäure in CH₂Cl₂. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur bestimmt man Stickstoff und Stickstoffwasserstoffe wie bei Versuch 92. Man findet N₂ und N₂H₄ nur in Spuren (1-2 %) und nahezu je x mmol NH₃ und HN₃ (96-100 %).

Versuch 94: Versuch der Isolierung von cis- $\text{H}_2\text{N-N=N-NH}_2$

In eine Lösung von 240,4 mg $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{SiMe}_2$ $\underline{\underline{69}}$ (0,925 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -78° unter Rühren 7,4 ml 0,5 m CF_3COOH - Lösung (3,7 mmol) in CH_2Cl_2 . Sofort tritt eine Trübung auf, ohne daß N_2 entsteht. Zwischen -60° und -35° zieht man alles Flüchtige in eine -195° kalte Falle; die Produkte werden im $^1\text{H-NMR}$ gegen einen Benzolstandard vermessen: $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ (23,2 Hz; 1,4 mmol), Me_3SiN_3 (15,4 Hz; 0,3 mmol). Der Falleninhalte wird ferner in Wasser aufgenommen und cerimetrisch 0,29 mmol HN_3 bzw. nach Kjeldahl kein NH_3 gemessen.

Man sublimiert nun unter gelindem Steigern der Temperatur Teile des Rückstands in einen -78° kalten Warzenhahn. Hier erscheinen bei der Kühlbadtemperatur -20° sternförmige Kristalle, die beim Auftauen auf -30° zerfließen. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt: $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{SiMe}_2$ (42,2 Hz; 0,74 mmol), vmtl. $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_2\text{N}_3$ (32,6 Hz; 0,18 mmol) und restliches $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ (23,2 Hz; 0,12 mmol). In dieser Fraktion findet man 0,16 mmol HN_3 und wiederum keinen NH_3 .

Nun wird der Rückstand weiter erwärmt. Zwischen 30 und 45° verschwindet er vollends, wobei sich in der -195° kalten Falle ein leichter und an der Glaswand über dem Wärmebad ein schwerer flüchtiges Sublimat absetzt. In der Falle identifiziert man durch IR-Vergleich Ammoniumazid (quantitativ: 0,47 mmol HN_3 und 0,48 mmol NH_3), während man im weniger flüchtigen Anteil durch IR-Vergleich und Analysen Ammoniumtrifluoracetat erkennt (Ausbeute ca. 60 mg = 0,46 mmol).

Einen Überblick gibt folgende Gesamtbilanz:

t**	Substanz	Reaktionsprodukte (mmol)				
		Me_3Si	Me_2Si	N_3	ac	NH_4
-35°	Me_3Siac^*	1,4			1,4	
-35°	Me_3SiN_3	0,29		0,29		
-20°	Me_3Siac^*	0,12			0,12	
-20°	$\text{Me}_3\text{Siac}_2^*$		0,74		1,48	
-20°	$\text{acMe}_2\text{SiN}_3^*$		0,16	0,16	0,16	
$+30^\circ$	NH_4N_3			0,48		0,48
$+45^\circ$	NH_4ac^*				0,46	0,46
	gesamt	1,81	0,90	0,93	3,62	0,94
	eingesetzt	1,85	0,92		3,70	

*ac = trifluoracetat

**t = Badtemperatur

Versuch 95: Umsetzung des silylierten Pentazens 60 mit CF_3COOH

In einem Gabelstück bringt man bei -78° eine Lösung von x mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_5\text{SiMe}_2$ 60 langsam mit $10 \times \text{ml } 0,5 \text{ m Trifluoressigsäure}$ in CH_2Cl_2 (= $5 \times \text{mmol}$) zusammen. Sofort tritt unter Trübung der Lösung N_2 -Entwicklung ein. Das Gemisch wird 3 h bei -78° gehalten und der bislang entwickelte Stickstoff getöplert. Danach wird die Temperatur auf -60° erhöht, die Lösung abermals 3 h gerührt und wiederum N_2 gemessen. Dann bringt man auf Raumtemperatur und bestimmt Stickstoff und Stickstoffwasserstoffe wie bei Versuch 92. Die folgende Tabelle zeigt die gefundenen Werte und vergleicht sie mit einem denkbaren Reaktionsschema:

<u>60</u>	N_2 (mmol)			N_2H_4	NH_3	HN_3	N/H
x mmol	-78°	-60°	$+20^\circ$	mmol	mmol	mmol	Molverhältnis
0,582	0,46	0,79	0,80	0,34	0,50	0,11	0,616/0,594
0,576	0,51	0,73	0,74	0,33	0,44	0,10	0,574/0,548
0,814	0,67	1,00	1,02	0,48	0,67	0,14	0,818/0,814
100	83	128	130	58	82	18	(gesamt in %)
100	83,0	124,5	124,5	58,5	83,0	17,0	(% berechnet**)

**berechnet nach folgendem denkbaren Reaktionsschema:

Reaktion A (-78°): $\text{N}_5\text{H}_5 \rightarrow \text{HN}_3 + \text{N}_2\text{H}_4$ (zu 17 %)

Reaktion B (-78°): $\text{N}_5\text{H}_5 \rightarrow \text{N}_3\text{H}_5 + \text{N}_2$ (zu 83 %)

Reaktion C (-60°): $\text{N}_3\text{H}_5 \rightarrow \text{NH}_3 + 0,5 \text{ N}_2 + 0,5 \text{ N}_2\text{H}_4$ (zu 100 %).

Versuch 96: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)hyponitrit

In eine Suspension von 2,3 g Silberhyponitrit $\text{AgON}=\text{NOAg}$ (8,35 mmol) bringt man unter Lichtausschluß und Rühren bei 0° in 50 ml Ether 15 ml Me_3SiCl (112 mmol) ein. Nach wenigen Minuten erkennt man eine Veränderung des Niederschlags: die gelbe Farbe von $\text{AgON}=\text{NOAg}$ schlägt nach Grau (AgCl) um. Man rührt 6 h heftig bei Raumtemperatur und filtriert dann im Dunkeln. Aus dem Filtrat zieht man bei ca. 20 torr alles bei 20° Flüchtige und sublimiert aus dem gelben Rückstand bei $35^\circ/\text{HV}$ farblose Nadeln $\text{Me}_3\text{SiON}=\text{NOSiMe}_3$ (72) in einen gekühlten Fiffi.

Die verunreinigte Substanz neigt zur plötzlichen Zersetzung.

Ausbeute ca. 1g $\text{Me}_3\text{SiON}=\text{NOSiMe}_3$ (72) (4,85 mmol) = 58 %; Fp 30-32°

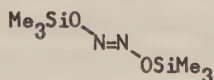
Nr.	Summenformel	M	C	H	N
<u>72</u>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}_2\text{O}_2$	206,4	ber 34,92	8,79	13,57
			gef 34,92	9,30	13,52

$^1\text{H-NMR}$ (Hz; iTMS): in Ether 14,6; in Benzol 9,8

IR: 2960 (m); 2904 (w); 1253 (s); 1000 (s); 844(vs) (Zuordnung s. Anhang).

70 eV - Massenspektrum von $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{N}=\text{N}-\text{OSiMe}_3$ (72)

m/e	%	mögliche Zuordnung
206	6,6	$\text{Me}_3\text{SiO}-\text{N}=\text{N}-\text{OSiMe}_3$ M^+
191	8,5	($\text{M} - \text{Me}$)
176	0,5	($\text{M} - \text{NO}$)
147	100,0	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2$
133	1,7	MeHSiOSiMe_3 oder Me_3SiONNO
131	4,2	$\text{Me}_2\text{SiOSiMeCH}_2$ od $\text{Me}_2\text{SiONSiMe}$
120	2,0	MeOOSiMe_3
117	1,4	MeSiOSiMe_2 oder Me_3SiONN
105	0,5	$\text{MeSiHOSiH}_2\text{Me}$ od. Me_3SiOO
103	0,7	HSiOSiMe_2 oder Me_3SiON
75	14,3	Me_2SiOH oder MeSiOO
73	69,5	Me_3Si



UV-Spektrum in nHexan: $\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$ (1100)

Versuch 97: Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)hyponitrit

a) Man erhitzt eine Lösung von 280 mg $\text{Me}_3\text{SiON}=\text{NOSiMe}_3$ (72) (1,36 mmol) in 10 ml Toluol in einen abgeschmolzenen Bombenrohr 8 h auf 180°. Nach dem Öffnen töpelt man 1,26 mmol (92,6 %) eines Gases, das massenspektrometrisch als N_2 identifiziert wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt restloses Verschwinden von 72 und - gegen CH_2Cl_2 als Standard - 1,1 mmol $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (81 %) sowie 0,4 mmol Me_3SiOH (15 %).

b) Man verfolgt den Zerfall von 72 in Toluol bei 90° im NMR-Rohr, wobei man offensichtlich höhere Reaktionsordnung erkennt: Nach 50 min sind ca. 25 %, nach 3 h 50 % und nach etwa 15 h 75 % $\text{Me}_3\text{SiON}=\text{NOSiMe}_3$

thermolysiert. Die Reaktionsprodukte $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (5,9 Hz) und Me_3SiOH (2,3 Hz) fallen jeweils in etwa äquimolaren Mengen an; gegen Ende nimmt die Konzentration von Hexamethyldisiloxan auf Kosten der von Trimethylsilanol zu.

Versuch 98: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) mit
 $\text{Me}_3\text{SiO-N=N-OSiMe}_3$ (72)

Zu einer Lösung von 2,12 g $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiNN}(\text{Li})\text{SiMe}_3)_2$ (35) (4,63 mmol) in 20 ml Ether tropft man bei -78° unter Rühren eine Lösung von 0,97 g Bis(trimethylsilyl)hyponitrit 72 (4,70 mmol) in 10 ml Ether. Anschließend läßt man auftauen, wobei sich die Lösung dunkel färbt und Stickstoff entbunden wird. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man die Zersetzung beider Edukte verfolgen. Insgesamt entstehen 5,4 mmol N_2 und 4 mmol $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, aber kein LiOSiMe_3 . Nach dem Abziehen alles Flüchtigen verbleibt ein zähes Öl, dessen Aufarbeitung wegen einer Vielzahl breiter $^1\text{H-NMR}$ -Signale unmöglich und sinnlos erscheint.

D) Anhang

I. Massenspektren einiger vorstehend beschriebener Verbindungen

Zur Struktursicherung wurden von einigen der in Kapitel 2 und 3 beschriebenen Verbindungen Massenspektren angefertigt. Ein ausgewählter Teil davon wird nachfolgend beschrieben und interpretiert. Als Grundlage zur Interpretation dienten dabei massenspektroskopische Untersuchungen von W. Baumeister⁶³⁾ an silylierten Stickstoffverbindungen.

1. Massenspektren der dargestellten Ringverbindungen



In Tabelle 1 sind Massen und relative Intensitäten von Molekül- und Bruchstückionen aufgeführt, die in 70 eV- Massenspektren der Ringverbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{SiMe}_3)_2\text{ER}_n$ erscheinen. Die Spektren weisen große Ähnlichkeiten auf; die Ringgröße der jeweiligen Verbindung und die unterschiedlichen Elementgruppen ER_n haben offenbar keinen wesentlichen Einfluß auf den Zerfall. So zeigen etwa die isomeren Sechs- und Fünfringe 24 und 25 ($\text{ER}_n = \text{SiMe}_2$) ein identisches Fragmentierungsmuster, das Fünfringsystem liefert allerdings das stabilere Mutterion. Den Basispeak bilden im allgemeinen die Me_3Si^+ -Kationen bei $m/e = 73$ (Ausnahme $\text{ER}_n = \text{PCl}$), und das $(\text{M} - \text{Me}^+)^+$ -Ion ist fast durchwegs weniger intensiv als das Molekulation M^+ (Ausnahme: $\text{ER}_n = \text{PPh}$).

Wie die Verwandtschaft der Massenspektren vermuten läßt, existieren für Ringverbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{SiMe}_3)_2\text{ER}_n$ allgemeine Zerfallsschritte. So leiten möglicherweise u.a. folgende Mechanismen den Zerfall des Molekulations M^+ zu Tochterionen, die noch die Reste ER_n bzw. ER_{n-1} enthalten, ein:

Tab.1: Relative Intensitäten (%) wichtiger Ionen in 70eV-Massenspektren der Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{SiMe}_3)_2\text{ER}_n$
 Verbindungsnummer; (Ringgröße); ER_n in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{SiMe}_3)_2\text{ER}_n$

Ion m/e^+	23 <u>55</u>	24 <u>56</u>	25 <u>57</u>	47 <u>58</u>	48 <u>59</u>	49 <u>60</u>	50 <u>61</u>	51 <u>62</u>	51 <u>63</u>	52a,b <u>64</u>	53 <u>65</u>	57 <u>68</u>	58 <u>69</u>
SiCl_2	(6)	(6)	(5)	(6)	(6)	(6)	(6)	(6)	(6)	(5;6)	(7)	(5)	(5)
SiCl_2		SiMe_2	SiMe_2	BOMe	BPh	GeCl_2	SnCl_2	$\text{Sn}(\text{B})_2$	PCl	-SS-	Sn	PPH	
M^+	22,3	11,0	87,4	63,6	38,5	22,1	1,1	23,6	14,5	6,7	3,5	19,3	
$(\text{M-Me})^+$	(1a)	1,6	0,4	8,1	4,3	0,5	1,5	---	---	6,9	1,0	---	42,8
$(\text{M}-(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{Me})^+$	(1c)	3,4	27,6	37,7	2,4	8,4	2,9	---	---	3,6	3,5	---	2,4
$(\text{M}-(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{R})^+$	(1b)	12,9	27,6	37,7	48,6	2,2	25,7	0,5	16,4	100,0	3,2	---	56,2
275^+	4,6	27,6	37,7	2,7	4,3	11,5	1,3	6,2	2,4	4,7	2,1	2,6	
232^+	1,5	10,1	6,4	19,3	69,3	11,1	37,4	9,8	4,5	20,7	71,5	6,4	
218^+	11,5	1,8	15,5	2,6	3,7	3,1	1,0	4,5	0,5	2,8	2,3	3,3	
217^+	2,4	1,5	3,6	4,4	10,0	7,0	1,5	4,9	0,4	0,9	4,7	1,8	
203^+	2,6	2,8	6,6	5,3	7,7	2,9	2,2	8,8	2,3	1,5	3,7	7,4	
202^+	1,8	1,2	3,4	2,2	3,0	2,3	0,5	1,6	1,1	1,1	1,0	2,9	
190^+	1,4	1,9	3,3	1,9	4,5	3,1	1,4	3,3	0,8	1,0	0,9	2,5	
189^+	2,3	1,8	3,3	2,5	5,3	2,9	1,4	4,1	1,2	1,5	1,4	3,5	
188^+	2,4	2,0	4,1	2,8	3,0	3,2	2,0	3,0	1,2	1,7	1,4	3,7	
187^+	4,8	1,8	1,0	2,7	3,2	10,0	5,2	7,9	1,2	3,0	3,6	1,2	
174^+	5,5	3,6	3,6	1,5	4,6	8,4	9,1	42,3	0,7	43,4	4,2	4,7	
146^+	10,2	6,0	7,6	7,8	18,5	9,6	8,5	18,8	4,6	20,2	10,3	12,1	
130^+	39,3	18,2	36,0	36,9	41,6	31,3	28,6	30,3	25,6	25,6	16,3	35,5	
116^+	5,2	2,0	3,8	5,4	5,5	5,9	3,0	4,7	2,4	3,9	1,5	6,2	
100^+	13,1	2,6	5,5	4,5	5,7	4,5	2,8	2,3	3,6	3,3	1,1	7,5	
73^+	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	61,6	100,0	100,0	100,0	

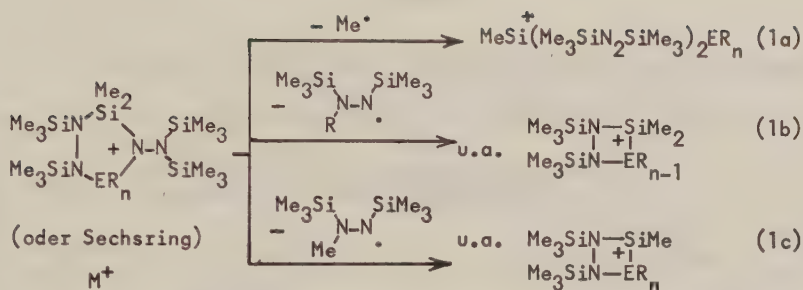


Tabelle 2 unterrichtet über die Massen m/e der Kationen und über einige metastabile Peaks m^* , die diese Zerfallsmechanismen (1) belegen:

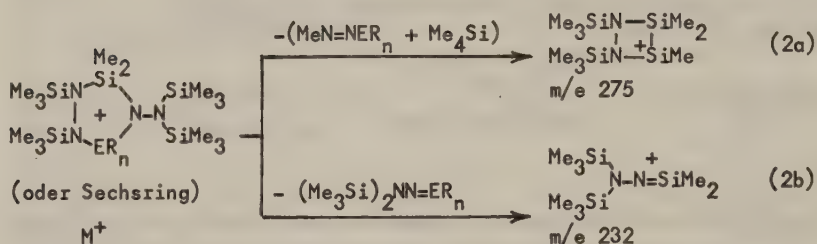
Tab.2: Einige Peaks (und metastabile Peaks) in den Massenspektren der Ringverbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{SiMe}_3)_2\text{ER}_n$ (Teil 1)

Nr.	ER_n	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN})_4\text{ER}_n$	$\text{M}^+ \xrightarrow{m^*}$	$\text{M}^+ \xrightarrow{m^*}$	$\text{M}^+ \xrightarrow{m^*}$
		M^+ m/e	$(\text{M} - \text{Me})^+$ $m/e \quad (m^*)$	$(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{SiMe}_2\text{ER}_{n-1}$ $m/e \quad (m^*)$	$(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{SiMeER}_n$ $m/e \quad (m^*)$
<u>23</u>	SiCl ₂	504	489	295	315
<u>24</u>	SiMe ₂	464	449(435,6)	275(163,4)	275(163,4)
<u>25</u>	SiMe ₂	464	449(435,6)	275(163,4)	275(163,4)
<u>47</u>	BOMe	448	433(419,3)	243(132,0)	259
<u>48</u>	BPh	494	479	243(119,7)	325
<u>49</u>	GeCl ₂	550	535	341(210,9)	361
<u>50</u>	SnCl ₂	596	---	387	---
<u>51</u>	Sn(C ₄ H ₉) ₂	640	---	409	451
<u>52</u>	PCl	472	457	263(146,7)	283
<u>53</u>	S-S	470	455	264**	---
<u>57</u>	Sn	526	---	---	337
<u>58</u>	PPh	514	499	263	305

Anm.: Alle Massen m/e bezogen auf ^{120}Sn , ^{74}Ge , ^{35}Cl , ^{11}B , ^{32}S

** hier ein S-Atom formal als Ligand R: $\text{ER}_n = \text{S}=\text{S}$

Ob auch die Ionen bei m/e 275 und 232 (vgl. Tabelle 1) gemäß



direkt aus dem Molekulan M^+ entstehen oder zusätzlich bzw. ausschließlich über andere Zwischenstufen gebildet werden, konnte nicht geklärt werden. Metastabile Peaks (in einem wenig charakteristischen Bereich) scheinen in Einzelfällen die Reaktion (2b) zu bestätigen (bei $\text{ER}_n = \text{SiMe}_2$ (24): 116,2; SnCl_2 (50): 90,6; $\text{Sn}(\text{57})$: 102,8). Beim Studium der Tabelle 1 fällt auf, daß bei Verbindungen mit hoher (bzw. geringer) Intensität des Ions $(\text{M} - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{R})^+$ das Ion bei m/e 232 nur eine untergeordnete (23, 25, 52, 58) (bzw. übergeordnete (48, 50, 53, 57)) Rolle spielt. Möglicherweise liegt eine Konkurrenz zwischen den Mechanismen (1b) und (2b) vor.

Für $\text{ER}_n = \text{SiMe}_2$ (24, 25) sind die Schritte (1b), (1c) und (2a) identisch.

Wie die Tabelle 1 ferner zeigt, treten bei der weiteren Fragmentierung im Bereich $m/e < 275$ für alle Ringverbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN})_4\text{ER}_n$ Ionen gleicher Massen auf, in denen verständlicherweise die Reste ER_n bereits abgespalten sind. Das Schema (3) gibt eine Übersicht über denkbare Zerfallsschritte. Diese Mechanismen sind durch zahlreiche metastabile Peaks (Tabelle 3) belegt, die zumindest teilweise in den Spektren aller aufgeführten Ringverbindungen gefunden werden.

Die meisten der in Schema 3 wiedergegebenen Schritte wurden auch von W. Baumeister ⁶³ beim massenspektroskopischen Zerfall anderer silylierter Stickstoffverbindungen ($(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$) beobachtet und spielen auch, wie das folgende Kapitel 2 lehrt, beim Zerfall des silylierten Tetrazens 69 und des silylierten Pentazens 60 eine wesentliche Rolle.

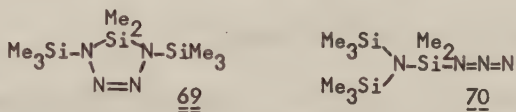
Tab.3: Einige metastabile Peaks in den Massenspektren der Ringverbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{SiMe}_3)_2\text{ER}_n$ (Teil 2)

m^*	mögliche Zuordnung
203,0	$232^+ - \text{Me} \longrightarrow 217^+$
188,0	$217^+ - \text{Me} \longrightarrow 202^+ (\text{Me}_2\text{Si})_3\text{N}_2^+$
187,2	$218^+ - \text{CH}_4 \longrightarrow 202^+ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSi}=\text{CH}_2^+$
179,0	
166,5	$217^+ - \text{HCN} \longrightarrow 190^+$
154,6	$232^+ - \text{SiMe} \longrightarrow 189^+$
122,5	$174^+ - \text{N}_2 \longrightarrow 146^+$
115,8	$146^+ - \text{CH}_4 \longrightarrow 130^+$
109,7	$275^+ - \text{Si}_2\text{Me}_3 \longrightarrow 174^+$
98,0	$218^+ - \text{NSiMe}_2 \longrightarrow 146^+ (\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3^+)$
	oder $218^+ - \text{Me}_2\text{SiCH}_2 \longrightarrow 146^+ \text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{SiMe}_2^+$
88,9	$190^+ - \text{SiMe}_2\text{H}_2 \longrightarrow 130^+$
83,4	$203^+ - \text{SiMe}_3 \longrightarrow 130^+$
84,0	$202^+ - \text{Me}_2\text{SiCH}_2 \longrightarrow 130^+$
77,5	$218^+ - \text{SiMe}_4 \longrightarrow 130^+$
58,6	$174^+ - \text{SiMe}_3 \longrightarrow 101^+$
46,0	$116^+ - \text{HSiN} \longrightarrow 73^+$
41,0	$130^+ - \text{MeSiN} \longrightarrow 73^+$
36,5	$146^+ - \text{SiMe}_3 \longrightarrow 73^+$
30,6	$174^+ - \text{Me}_3\text{SiN}_2 \longrightarrow 73^+$
27,8	$73^+ - \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow 45^+$

vgl. hierzu Schema (3)

2. Massenspektren der dargestellten silylierten Polystickstoff- wasserstoffe mit mehr als zweigliedriger Stickstoffkette

2.1. Massenspektren der Verbindungen 69 und 70



Beide Verbindung haben die gleiche Masse $m = 260$ bei verschiedener Struktur. In den Massenspektren findet man in beiden Fällen ein Molekulation bei m/e 260 sowie weitgehend identische Bruchstückionen. Unterschiede treten allerdings in der Intensität der gebildeten Ionen auf. Tabelle 4 gibt die beobachteten Massenspektren wieder:

Tab. 4: Relative Intensitäten (in %) wichtiger Ionen m/e
in 70eV-Massenspektren von 69 und 70

m/e	<u>69</u>	<u>70</u>	mögliche Zuordnung
260	7,6	5,6	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Me}_2\text{SiN}_4 \quad \text{M}^+$
245	3,1	100,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSiN}_4$
232	0,7	6,9	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Me}_2\text{SiN}_2$
218	---	39,4	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Me}_2\text{SiN}$
217	8,0	73,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}$
202	0,5	17,4	$(\text{Me}_2\text{Si})_3\text{N}_2$ oder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiCH}_2$
190	1,2	35,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiH}_2$
187	2,1	32,7	$\text{Me}_3\text{SiN}_2(\text{SiMe}_2)_2$
146	5,7	25,7	$(\text{Me}_3\text{Si})_2$ oder $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2$
130	100,0	79,0	$\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$
116	4,3	27,8	$(\text{Me}_2\text{Si})_2$ oder $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}$
100	7,1	31,3	$(\text{MeSi})_2\text{N}$
73	31,4	43,3	Me_3Si

Intensitätsunterschiede der Massenlinien gehen in der Nähe des Molekularpeaks ($m/e > 190$) wohl auf strukturspezifische Zerfallsschritte

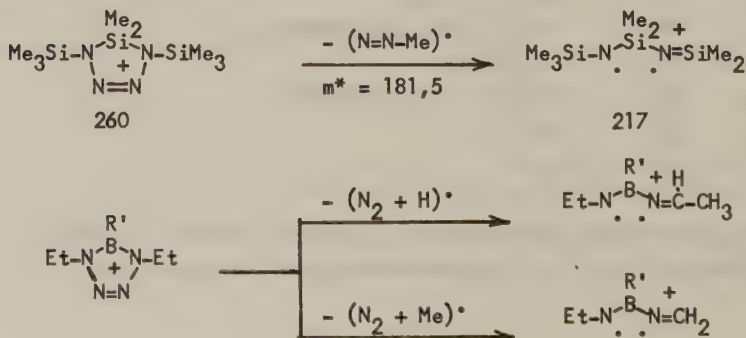
zurück und lassen sich zur Strukturzuordnung heranziehen; sie werden nachfolgend kurz diskutiert (vgl. hierzu Schema (4)). Den Massenlinien im Bereich $m/e < 190$ liegen für 69 und 70 offenbar gleiche Fragmentierungsschritte zugrunde, wie sie auch für andere Silyl-Stickstoff-Verbindungen gelten (vgl. Schema (3)).

2.1.1. Verbindung 69 (silyliertes Tetrazen)

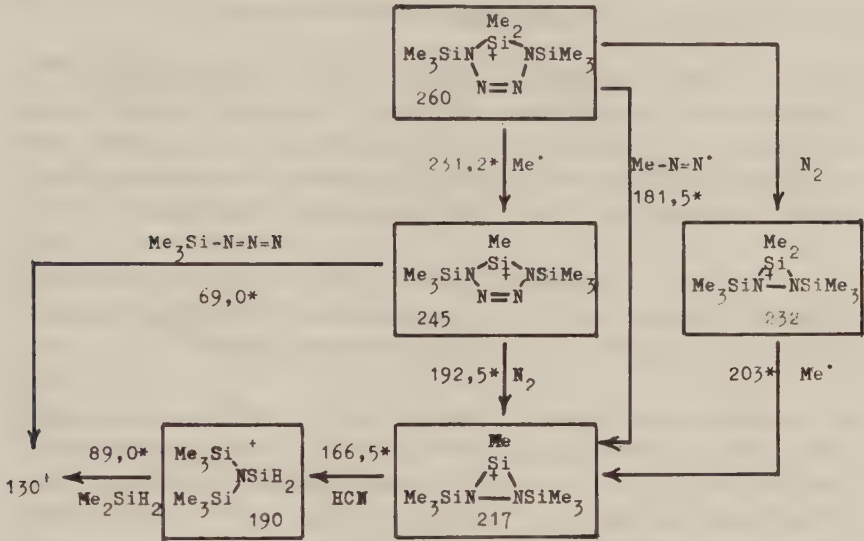
a) Der $(M-Me)^+$ -Peak bei $m/e = 245$ ist weniger intensiv als das Molekulation M^+ . Der Grund hierfür ist möglicherweise eine leicht erfolgende Fragmentierung des Bruchstückions mit der Masse 245 in $Me_3Si-N=N=N$ und ein Ion $(Me_3Si-N=SiMe)^+$ der Masse 130 ($m^* = 69,0$). Für diese Erklärung spricht auch die hohe Intensität (Basispeak) des Peaks 130^+ . Übrigens zerfällt $trans-(Me_3Si)_2N-N=N-N(SiMe_3)_2$ ebenfalls vorrangig in "große" Bruchstücke ⁶³⁾, so daß wie bei 69 Ionen höherer Massen nur in geringer Intensität auftreten.

b) Die direkte N_2 -Abspaltung aus dem Molekulation spielt wie bei $trans-(Me_3Si)_4N_4$ ⁶³⁾ nur eine untergeordnete Rolle.

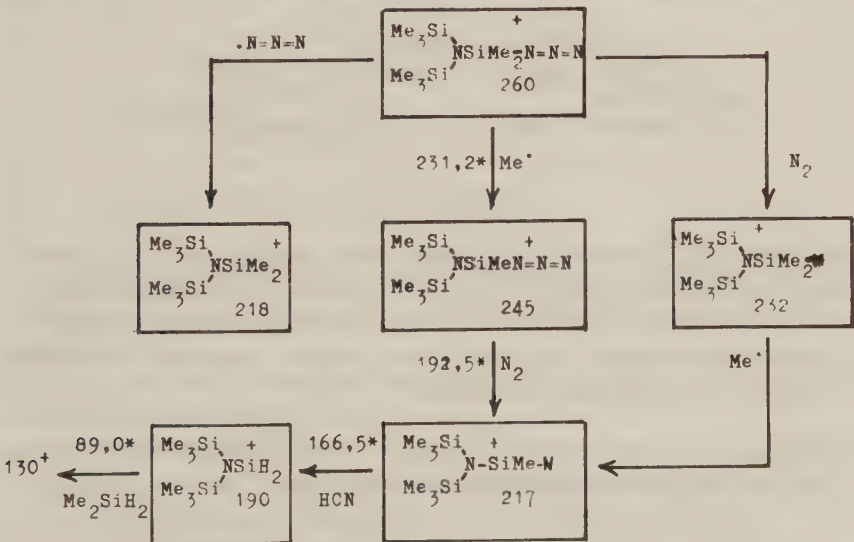
c) Bemerkenswert ist die relativ hohe Intensität des Ions mit der Masse 217. Wie die metastabilen Peaks lehren, wird es auf drei Wegen gebildet (s. Schema 4). Unter ihnen scheint insbesondere die Abspaltung von $Me-N=N^+$ aus dem Molekulation ($m^* = 181,5$) für cyclische Tetrazene typisch zu sein. So besteht auch der einleitende massenspektroskopische Zerfall von Tetrazaborolidinen $R'BN_4R_2$ ⁶⁴⁾ in einer $(N_2 + R)^+$ -Eliminierung (vgl. hierzu auch Kapitel D:2.2.1):



Schema 4: a) Zerfallsschema für das 70 eV - Massenspektrum von 69



Schema 4: b) Zerfallsschema für das 70 eV - Massenspektrum von 70



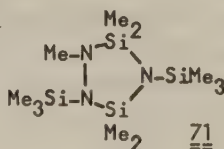
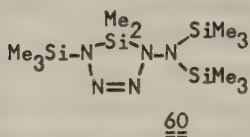
2.1.2. Verbindung 70 (silyliertes Azid)

a) Der $(M - Me)^+$ -Peak bei m/e 245 ist wie bei Trimethylsilylazid ⁶³⁾ der intensivste des Spektrums. Der Grund für die hohe relative Intensität dieses Ions verglichen mit der Intensität des entsprechenden Ions im Spektrum von 69 ist offenbar in einer Hemmung der Abspaltung von Me_3SiN_3 zu suchen; man findet hier keinen metastabilen Peak bei 69,0.

b) Der Peak bei $m/e = 218$ $(M - N_3)^+$ ist intensitätsschwach. Auch bei Trimethylsilylazid findet die N_3 -Abspaltung nur in geringem Ausmaß statt, was für die Stärke der Siyl-Azid-Bindung spricht ⁶³⁾.

c) Im Spektrum von Me_3SiN_3 ⁶³⁾ zerfällt das $(M - Me)^+$ -Ion vorwiegend unter synchroner Eliminierung von HCN und N_2 . Ein derartiger Schritt läßt sich bei 70 nicht durch einen metastabilen Peak bestätigen: die beiden Einzelreaktionen $245^+ \rightarrow 217^+ + N_2$ bzw. $217^+ \rightarrow 190^+ + HCN$ liefern indes metastabile Peaks (vgl. Schema 4).

2.2. Massenspektren der Verbindungen 60 und 71



Das Hydrazin 71 entsteht durch thermische N_2 -Abspaltung aus 60. Beide Verbindungen sind daher chemisch nahe verwandt. Die Massenspektren beider Substanzen zeigen daher auch massengleiche Bruchstückionen. Dennoch unterscheiden sich diese Ionen offenbar wesentlich in Struktur und Zerfallsmechanismen voneinander.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die relativen Intensitäten wichtiger Ionen in den Spektren der beiden Verbindungen:

Tab.5: Relative Intensitäten (in %) wichtiger Ionen m/e
in 70 eV-Massenspektren von 60 und 71

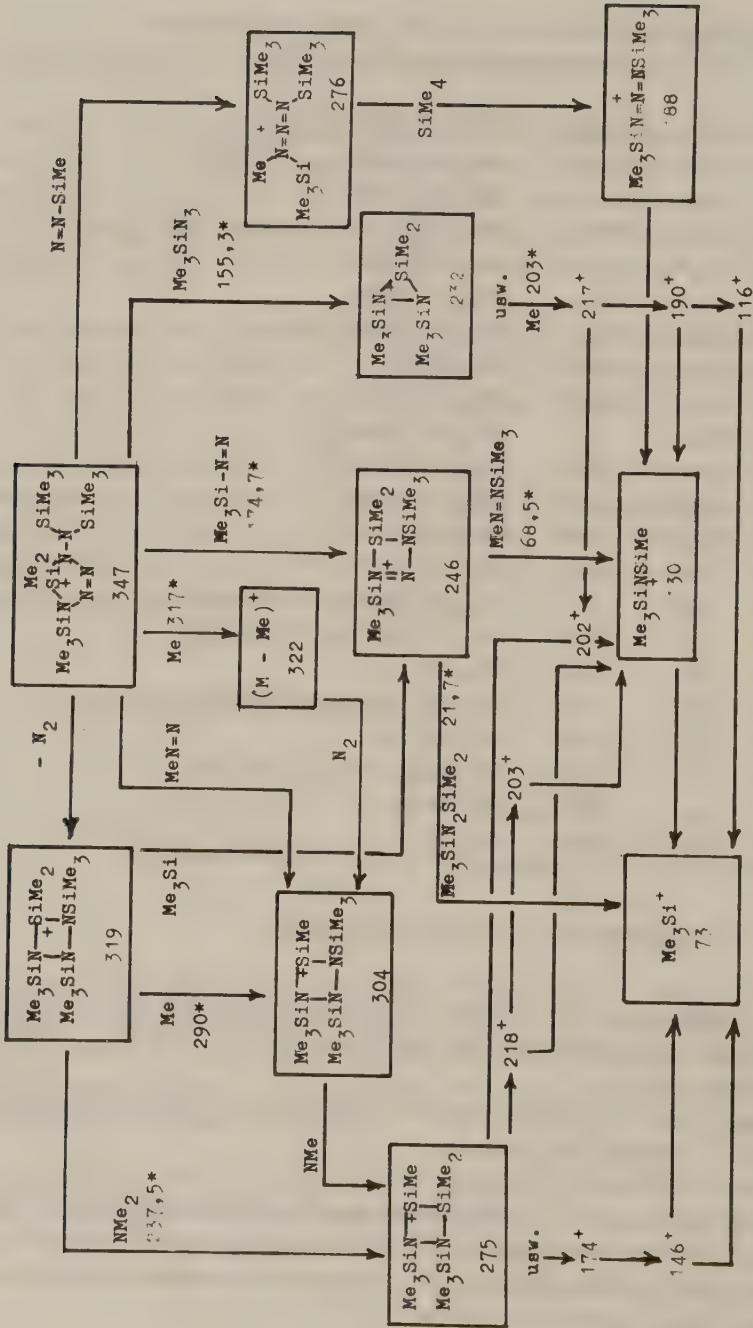
m/e	<u>60</u>	<u>71</u>	mögliche Zuordnung
347	0,5		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_5\text{SiMe}_2 \cdot \cdot \text{M}^+ (\underline{60})$
332	0,2		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_5\text{SiMe}$
319	3,7	100,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{SiMe}_2 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \text{M}^+ (\underline{71})$
304	1,5	25,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{SiMe}$
276	1,7	---	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{Me}$
275	3,2	25,1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{MeSi})_2\text{N}_2\text{Me}$
247	---	9,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2$
246	33,8	10,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{SiMe}_2$
232	53,2	---	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}_2$
231	---	6,0	$\text{Me}_3\text{SiN}_3(\text{SiMe}_2)_2$
218	4,6	---	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$
217	5,4	3,9	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{SiMe}$
203	2,8	16,1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}$
202	2,2	---	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiCH}_2$ oder $(\text{Me}_2\text{Si})_3\text{N}_2$
188	1,3	18,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiN}$ oder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3$
174	8,2	2,8	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$
146	10,5	1,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2$ oder $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2$
130	17,3	52,8	$\text{Me}_3\text{SiNSiMe}$
116	1,7	11,7	$(\text{Me}_2\text{Si})_2$ oder $\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}$
100	4,1	22,8	MeSiNSiMe
73	100,0	55,6	Me_3Si

2.2.1. Verbindung 60 (silyliertes Pentazen)

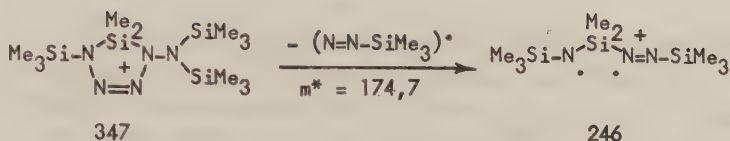
Das Pentazen 60 stellt formal ein Amino-tetrazen dar. Sein Massenspektrum sollte daher dem der Verbindung 69 (Kapitel D.2.1.1.) vergleichbar sein.

Schema 5 gibt eine diesbezügliche Interpretation des massenspektroskopischen Zerfalls von 60 wieder.

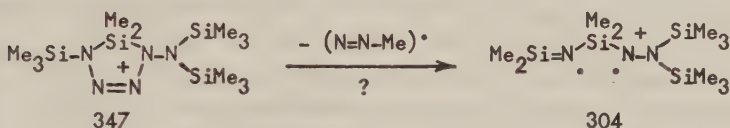
a) Das Spektrum von 60 ist geprägt durch das Ion bei m/e = 246, das aus der Eliminierung von $\text{Me}_3\text{Si-N=N}^*$ aus dem Molekulation resultiert ($m^* = 174,7$), einem für cyclische Tetrazene typischen Zerfallsschritt (vgl. hierzu Kapitel D:2.1.1.):



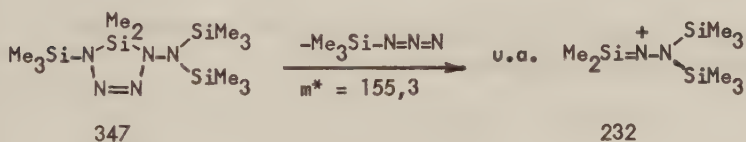
Schema 5: Zerfallschema für das 70 eV - Massenspektrum der Verbindung 60



Möglicherweise wird bei $\underline{60}$ ebenso wie bei $\underline{69}$ auch $\text{Me}-\text{N}=\text{N}^{\bullet}$ aus dem Molekülion abgespalten. Diese Reaktion, die zum Ion bei $m/e = 304$ führen mußte, läßt sich aber nicht durch einen metastabilen Peak bestätigen:



b) Auch das Ion bei $m/e = 232$ hat eine besonders hohe Intensität. Es entsteht durch $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ -Abspaltung aus dem Molekülion ($m^* = 155,3$) offensichtlich auf ähnliche Weise wie das Ion 130^+ aus dem $(\text{M} - \text{Me})^+$ -Kation von $\underline{69}$ (s. Kapitel D:2.1.1.):



c) Das Molekülion geht nur zum kleinen Teil unter N_2 -Verlust in das Ion 319^+ über, und die Reaktion ist von keinem metastabilen Peak begleitet. Entsprechendes beobachtet man bei $\underline{69}$ (Kap. D:2.1.1).

d) Zum Unterschied zu $\underline{69}$ bildet im Spektrum von $\underline{60}$ das Ion bei $m/e = 73$ den Basispeak. Dies ist u.a. das Ergebnis eines direkten Zerfalls von $m/e = 246$ zu 73^+ ($m^* = 21,6$). Mit diesem Basispeak ähnelt das Spektrum von $\underline{60}$ einerseits dem von $\text{trans}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁶³ und andererseits den in Kapitel D:1 beschriebenen Massenspektren von

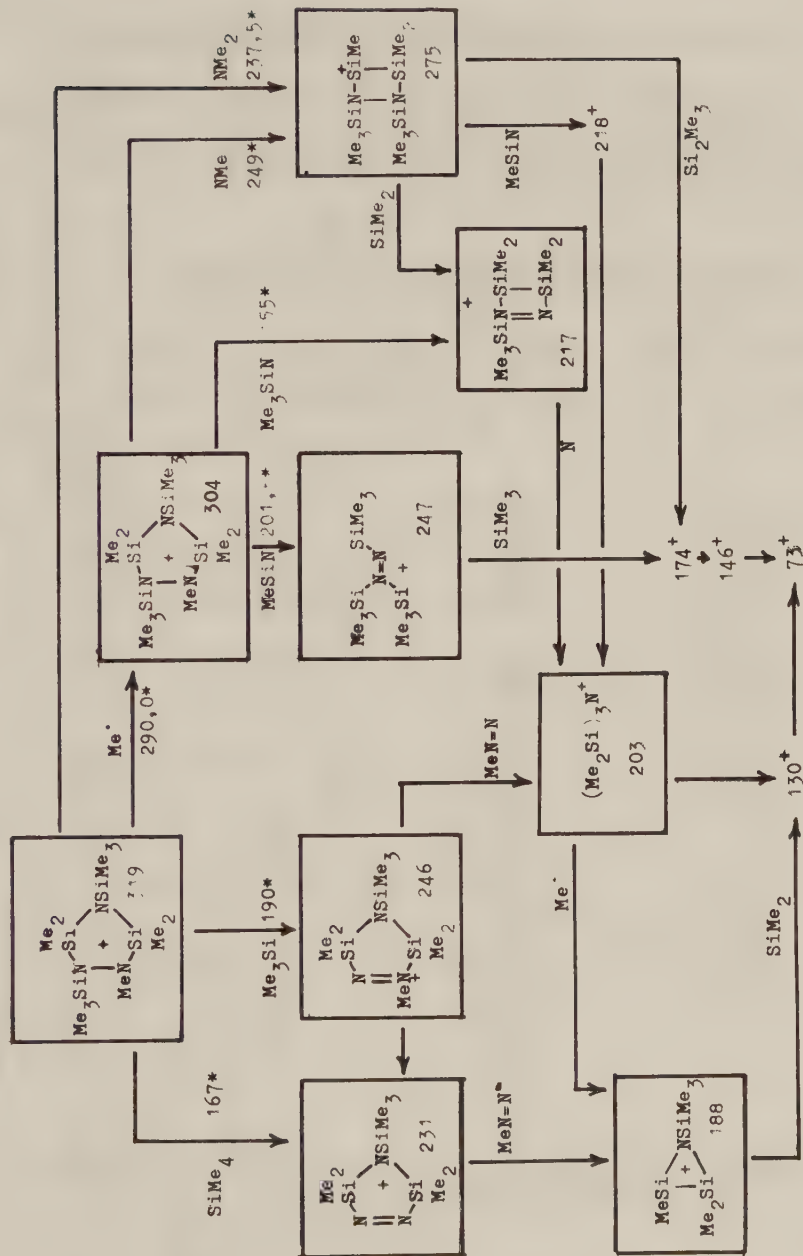
Ringverbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{SiMe}_3)_2\text{ER}_n$, von denen sich 60 ja nur durch das Fehlen einer Me_3Si -Gruppe unterscheidet ($\text{ER}_n = \text{N}$). So überrascht es auch nicht, daß der massenspektroskopische Zerfall von 60 im Bereich $m/e < 275^+$ insgesamt fast mit dem jener Ringverbindungen identisch ist (vgl. die Schemata 5 und 3).

2.2.2. Verbindung 71

Im Massenspektrum von 71 und 60 treten eine Reihe massengleicher Ionen auf, z.B. $m/e = 319, 304, 275, 246, 217$ und 188 (s. Tabelle 5). Die Ionen im Spektrum von 71 haben aber sicher eine andere Struktur. Sie stehen durch - nachweisbare - Zerfallsmechanismen mit weiteren Ionen (z.B. $m/e 247$ und 231) im Zusammenhang, die im Spektrum von 60 nicht auftreten. Bemerkenswert ist auch das Fehlen der Peaks bei $m/e = 276, 232, 218$ und 202 im Spektrum von 71. So entsteht bei 71 z.B. das Ion 188^+ wahrscheinlich aus den Bruchstückionen 231^+ bzw. 203^+ (Schema 6), während man bei 60 den Peak 188^+ wohl besser auf die SiMe_4 -Abspaltung des Fragmentions 276^+ zurückführt (Schema 5).

Das folgende Schema 6 zeigt den Versuch einer Interpretation der massenspektroskopischen Fragmentierung von 71:

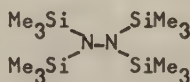
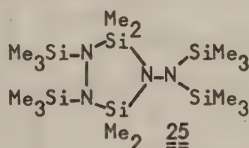
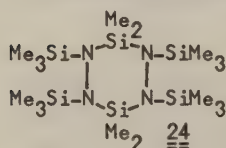
Schema 6: Zerfallsschema für das 70 eV - Massenspektrum der Verbindung $\text{Zl} =$



II. IR-Spektren einiger vorstehend beschriebener Verbindungen

Im folgenden sind einige IR-Banden typischer Verbindungen dieser Arbeit wiedergegeben und zur Zuordnung einfacheren Spektren bereits bekannter Substanzen gegenübergestellt. (Zur Zuordnung der IR-Banden von Trimethylsilyl-Verbindungen vgl. ⁷⁶⁾).

1. IR-Spektren einiger vollständig silylierter Hydrazine



Zuordnung nach 11; 20; 18)

2980 m
2953 m
2903 s
1423 ss
1402 ss
1264 (Sch)
1258 st
1248 st

953 sst

890 sst
835 sst

780 st
749 st

675 m
666 m
635 ss
618 m

409 m

2975 (Sch)
2958 m
2903 s
1430 ss
1402 ss

1256 st
1248 st

1013 m
977 st
934 sst

897 st
839 sst
815 (Sch)

783 st
749 st

672 m
668 (Sch)
633 ss
618 ss

567 ss
403 m

2940 m $\nu_{as} CH_3$
2900 s $\nu_s CH_3$
1443 ss
1402 ss $\delta_{as} CH_3$

1260 (Sch) $\delta_s CH_3$
1252 sst

927 sst $\nu_{as} Si_2N$

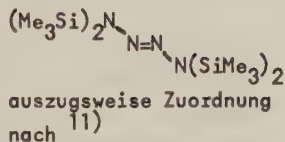
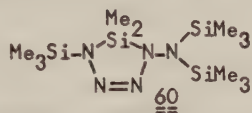
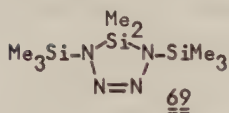
845 sst $\delta_{as} CH_3$
817 st $\delta_s CH_3$

673 st $\nu_{as} SiC_3$
665 st $\nu_s SiC_3$

617 m
582 m $\nu_s Si_2N$

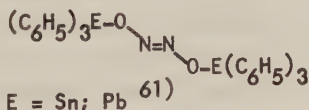
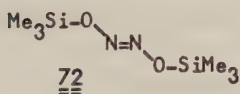
Intensitäten: sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach;
ss = sehr schwach; (Sch) = Schulter.

2. IR-Spektren silylierter Tetrazene und Pentazene



2967 st	2970 (Sch)	
	2962 st	
2900 s	2900 s	
1426 m (Ra:1428p)	1422 m (Ra:1428p)	IR: --- (Ra:1444p sst)
1400 s	1402 s	$\nu_{N=N}$
1258 sst	1253 sst	
1244 sst	1245 (Sch)	
	1203 m	
1118 st		
1090 m	1089 st	
1052 sst	1040 st	1041 st ν_{N-N}
1014 sst		
956 m	948 sst	953 st $\nu_{as} Si_2N$
868 (Sch)		
835 sst	835 sst	
786 st	790 s	
	768 s	
752 st	751 s	
712 m	723 s	
689 m	675 m	649 m $\nu_s Si_2N$
631 s	631 s	
	618 s	
518 s	517 s	
470 s	455 s	495 m δ_{N_3}
	406 s	

3. IR-Spektren von Estern der Hyposalpetrigen Säure



2964 m	ν_{as}	CH_3		
2903 ss	ν_s	CH_3		
1440 ss	δ_{as}	CH_3		
1263 (Sch)	δ_s	CH_3		
1252 st			1005 m-st (E=Sn)	
1000 st	ν_{as}	NO		ν_{as} NO
845 sst	ν_{as}	CH_3	1012 m-st (E=Pb)	
768 s	ν_{as}^{SiO}			
754 s	ν_s	CH_3	614 m-st (E=Sn)	ν_{as} EO
616 s			584 m-st (E=Pb)	
447 s				

E) Literaturverzeichnis

- 1) N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968)
- 2) N. Wiberg, Angew. Chem. 83, 379 (1971)
- 3) Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie 10/3, 219 (1965)
- 4) P. Wanninger, Dissertation, München 1976
- 5) U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem. 297, 129 (1958)
- 6) N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. 104, 3176 (1971)
- 7) B. J. Aylett, J. inorg. nucl. Chem. 2, 325 (1956)
- 8) U. Wannagat und E. Bogusch, Inorg. Nucl. Chem. Letters 1, 13 (1965)
- 9) U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chemie 96, 2038 (1965)
- 10) R. F. Bailey und R. West, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5369 (1964)
- 11) W. Uhlenbrock, Dissertation, München, 1971
- 12) U. Wannagat und W. Liehr, Angew. Chem. 69, 783 (1957)
- 13) K. Witke, P. Reich und H. Kriegsmann, J. Organomet. Chem. 15, 37, (1968)
- 14) E. Weinberg, Dissertation, München 1974
- 15) H. Niederprüm und U. Wannagat, Z. Anorg. Allg. Chem. 311, 270 (1961)
- 16) N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer und E. Weinberg
Chem. Ber. 109, 710 (1976)
- 17) N. Wiberg, E. Weinberg und W.-Ch. Joo, Chem. Ber. 107, 1764 (1974)
- 18) K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. 102, 1247 (1969)
- 19) U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. 310, 32 (1961)
- 20) M. Veith, Dissertation, München 1971
- 21) N. Wiberg und F. Raschig, J. Organomet. Chem. 10, 15 (1967)
- 22) U. Wannagat, P. Schmidt und M. Schulze, Angew. Chem. 79, 409 (1967)
- 23) R. West, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1649 (1972)
- 24) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961)
- 25) D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher, Angew. Chem. 81, 398 (1969)
- 26) B. Y. Kimura and T. L. Brown, J. Organomet. Chem. 26, 57 (1971)
- 27) H. Bock, Z. Naturforsch. 17b, 429 (1962)
- 28) K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. 103, 3939 (1970)
- 29) N. Wiberg und G. Schwenk, Chem. Ber. 104, 3986 (1971)
- 30) N. Wiberg, H. Bachhuber und G. Fischer, Angew. Chem. 84, 889 (1972)
- 31) S. Hunig, H.R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965)
- 32) G. Hubler, Dissertation in Vorber., München

- 33) W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963)
- 34) W. K. Wilmarth und N. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4543 (1955)
- 35) C. Joder, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4283 (1974)
- 36) D. Nülle, Dissertation, München 1975
- 37) A. A. Frost und R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen (2. Auflage, 1964)
- 38) C. D. Schaeffer Jr, J. J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7160 (1974)
- 39) M. Veith, Angew. Chem. 87, 287 (1975)
- 40) D. Hünsggen, J. Kuna und B. Ross, Chem. Ber. 109, 1797 (1976)
- 41) G. Schwenk, Dissertation, München 1970
- 42) J. R. van Wazer und J. H. Letcher, Topics in Phosphorus Chemistry, 5, 75 (1967)
- 43) H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. 109, 1942 (1976)
- 44) A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, Angew. Chem. 82, 453 (1970)
- 45) W. ZeiB, Angew. Chem. 88, 582 (1976)
- 46) P. A. S. Smith, J. M. Clegg, J. Lakritz, J. Org. Chem. 23, 1595 (1958)
- 47) Peter Smith: The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds (Benjamin, Inc, 1966)
- 48) H. Brederick, B. Fröhlich und K. Walz, Liebigs Ann. Chem. 686, 92 (1965)
- 49) E. Müller, R. Beutler und B. Zeeh, Liebigs Ann. Chem. 719, 72 (1968)
- 50) N. Wiberg, Angew. Chem. 83, 379 (1971)
- 51) M. Veith und H. Bärnighausen, Acta Cryst. B 30, 1806 (1974)
- 52) a) N. Wiberg und W. Uhlenbrock, J. Organomet. Chem. 70, 239 (1974)
b) N. Wiberg, G. Schwenk und G. Ziegler, unveröffentlicht
- 53) N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 82, 47 (1970)
- 54) N. Wiberg, H. Bayer und H. Bachhuber, Angew. Chem. 87, 202 (1975)
- 55) J. Kroner, Habilitationsschrift, München 1976
- 56) M. Veith, Acta Cryst. B 31, 678 (1975)
- 57) S. F. Nelsen und R. Fibinger, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8497 (1972)
- 58) P. Boudjouk und R. West, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5901 (1971)
- 59) N. Wiberg, Chimia 30, 426 (1976)
- 60) M. N. Hughes, Quart. Reviews 22, 1 (1968)

- 61) W. Beck, H. Engelmann und H. S. Smedal, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 134 (1968)
- 62) U. Klingebiel und A. Meller, Angew. Chem. 88, 304, 307 (1976)
- 63) W. Baumeister, Dissertation, München 1971
- 64) A. Finch, J. B. Leach und J. H. Morris, Organomet. Chem. Rev. 4, 19 (1969)
- 65) S. P. v. Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. 103, 553 (1970)
- 66) O. J. Scherer, Angew. Chem. 81, 871 (1969)
- 67) C. G. Pitt und K. R. Skillern, Inorg. Chem. 6, 865 (1967)
- 68) R. Meyers, Dissertation in Vorber., München
- 69) J. Goubeau und E. Behr, Z. Anorg. Allg. Chem. 252, 2 (1953)
- 70) K. Freudenberg und F. Blummel, A. 440, 51 (1924)
- 71) R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. Chem. Soc. 68, 241 (1946)
- 72) K. L. Kompa, Dissertation, München 1965
- 73) K. Ziegler, K. Nagel und M. Patheiger, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 345 (1955)
- 74) L. W. Jones and A. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 46, 2174 (1924)
- 75) G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie (1962)
- 76) H. Burger, Organomet. Chem. Rev. A 3, 425 (1968)
- 77) J. Pracht, Dissertation, München 1971
- 78) H. Stephen, J. Chem. Soc. Z, 2786 (1930)
- 79) U. Klingebiel und A. Meller, Angew. Chem. 88, 647 (1976)
- 80) D. R. Parker und L. H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc. 98, 618 (1976).

Lebenslauf

Gottfried Ziegleder

geboren am 28. Juni 1945 in Starnberg

Eltern: Josef Ziegleder

Maria Ziegleder, geb. Hartmannsgruber

1951 - 1958	Volksschule in Starnberg
1958 - 1961	Staatl. Mittelschule Gauting; Mittlere Reife
1961 - 1964	Chemielaboranten-Lehre am Physikalisch- Chemischen-Institut der Universität München; Städt. Kaufmannsschule, Fachabteilung: Chemie- berufe; München
August 1964	Gehilfenprüfung an der Industrie- und Handels- kammer München
1964 - 1967	Münchenkolleg
März 1967	Abitur
1967 - 1972	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians- Universität, München
April 1969	Diplom-Vorprüfung
Mai 1971	Diplom-Hauptprüfung
Juni 1971 bis August 1972	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Prof. Dr. N. Wiberg)
September 1972 bis Dezember 1976	Doktorarbeit am selben Institut (Prof. Dr. N. Wiberg)

